

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-204065

(43)Date of publication of application : 05.08.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/09  
G03G 9/087  
G03G 21/18  
G03G 15/08

(21)Application number : 08-309319

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 20.11.1996

(72)Inventor : MIKURIYA YUJI  
MIZOO YUICHI  
MICHIGAMI TADASHI

(30)Priority

Priority number : 07323563 Priority date : 20.11.1995 Priority country : JP

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE, IMAGE FORMING METHOD AND PROCESS CARTRIDGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain high image density from the early stage of development even in an environment at high temp. and humidity by using toner particles contg. a bonding resin and a colorant and specified inorg. fine powder.

SOLUTION: This toner consists of toner particles contg. a bonding resin and a colorant and inorg. fine powder consisting of inorg. fine powder (A) treated with silicone oil and inorg. fine powder (B) contg. a multiple metal oxide contg. Si as one of the constituent elements and having 0.3-5 $\mu$ m wt. average particle diameter. The inorg. fine powder A is prepd. by carrying out treatment with a silane coupling agent before or simultaneously with treatment with silicone oil having 5-2,000mm<sup>2</sup>/s viscosity at 25° C and has 50-400m<sup>2</sup>/g specific surface area and  $\geq$ 95% hydrophobic degree. The silicone oil is used by 1.5-60 pts.wt. per 100 pts.wt. inorg. fine powder to be treated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3517534

[Date of registration] 30.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

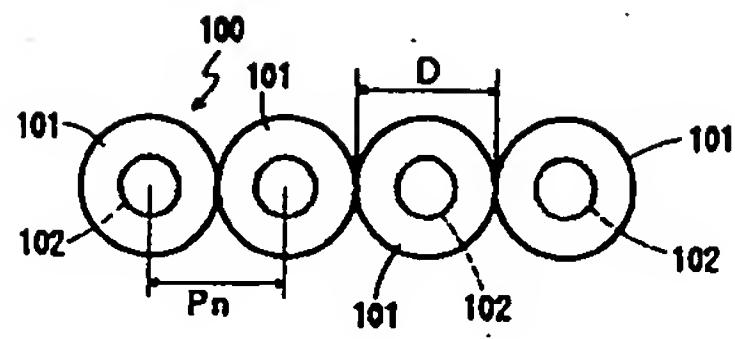
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

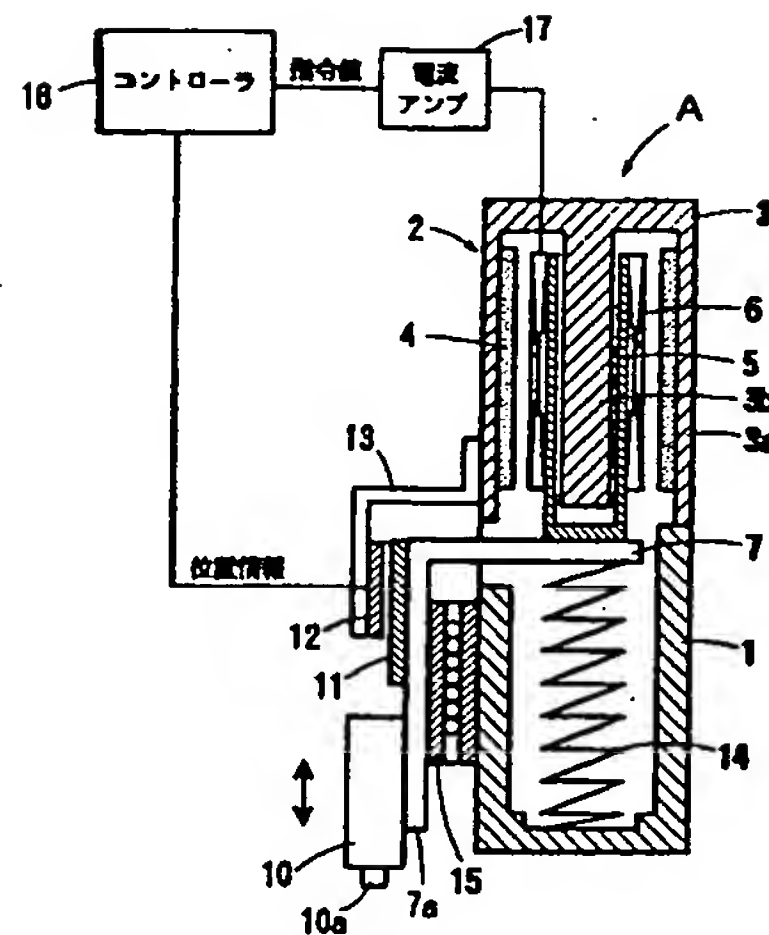
Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

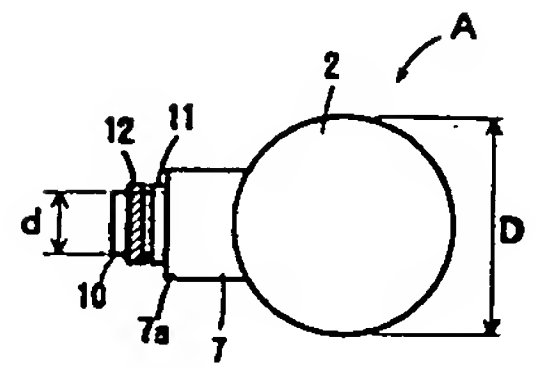
【図1】



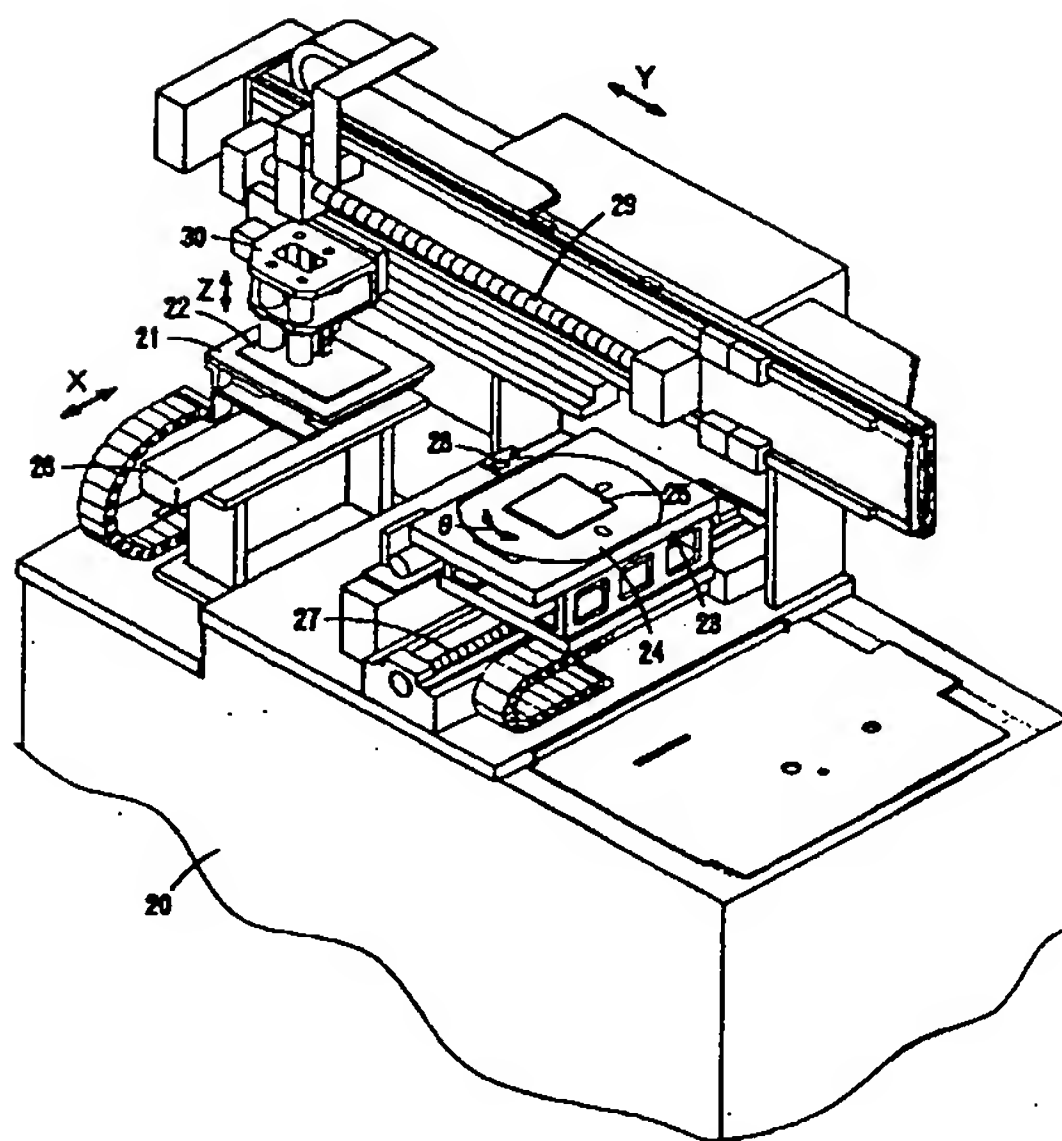
【図2】



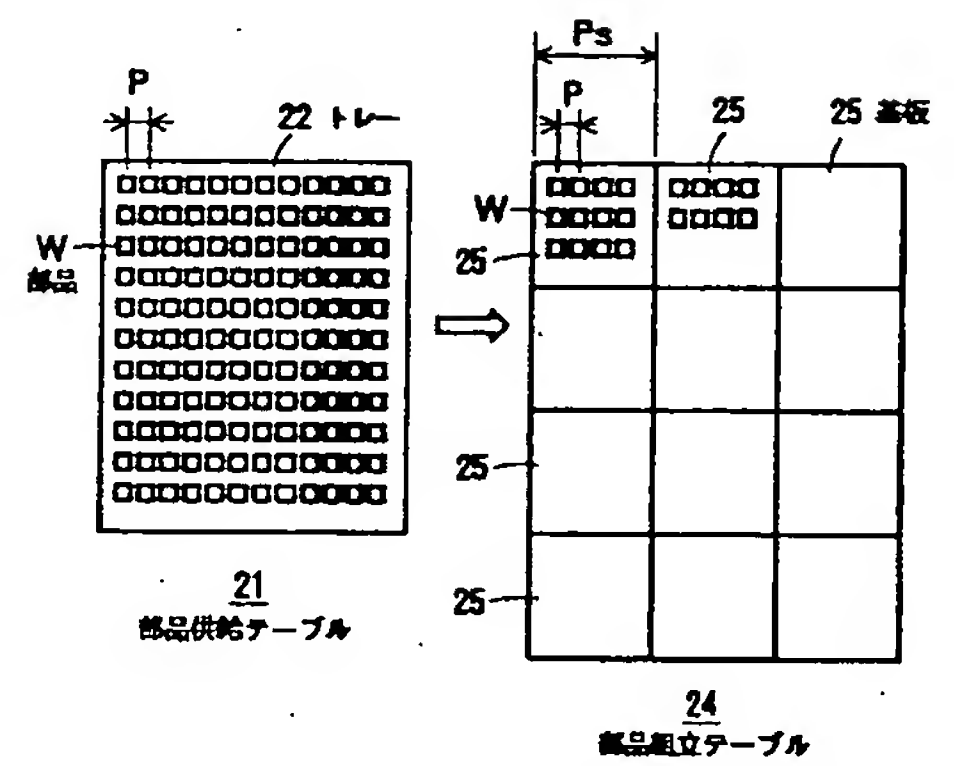
【図3】



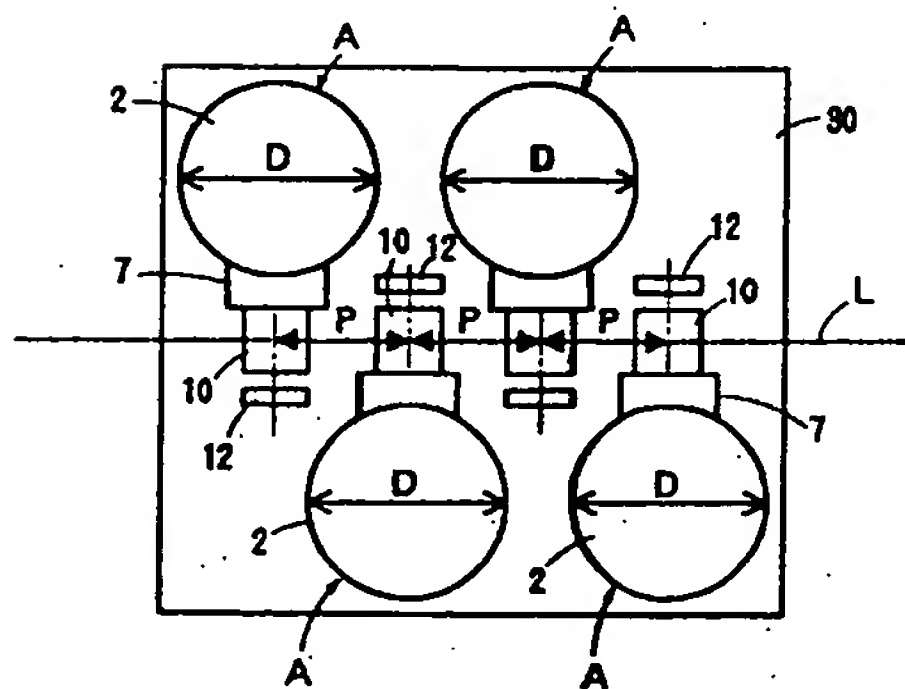
【図4】



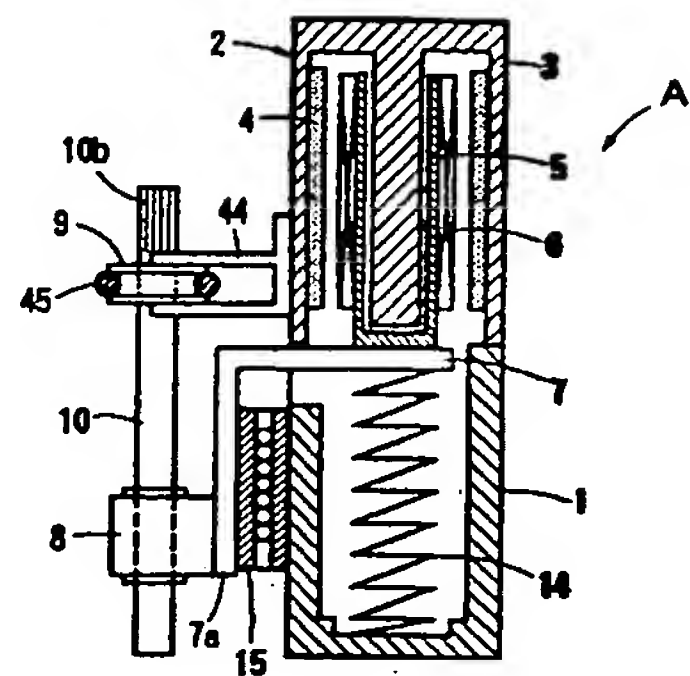
【図5】



【図6】



【図7】



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 0 4 0 6 5

(43) 公開日 平成9年 (1997) 8月5日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所		
G 0 3 G	9/08		G 0 3 G	9/08	3 7 4	
	9/09			15/08	5 0 7	L
	9/087			9/08	3 6 1	
	21/18				3 7 1	
	15/08	5 0 7			3 8 1	
審査請求	未請求	請求項の数 6 8	O L	(全 2 9 頁)	最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願平8-309319	(71) 出願人	000001007 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成8年 (1996) 11月20日	(72) 発明者	御厨 裕司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン 株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-323563	(72) 発明者	溝尾 祐一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン 株式会社内
(32) 優先日	平7 (1995) 11月20日	(72) 発明者	道上 正 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン 株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )	(74) 代理人	弁理士 丸島 儀一

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】 各種複写システムに対しても各種環境下での現像安定性、高転写性、現像スリーブ上での均一コート性に優れ、多数枚時においても優れた画質を与える静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【解決手段】 本発明は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有する静電荷像現像用トナーにおいて、該無機微粉体は、①少なくともシリコンオイルで処理された無機微粉体 (A) と、②少なくとも S i を構成元素とする複合金属酸化物を含みかつ、重量平均径が 0 . 3 ~ 5 μ m である無機微粉体 (B) とを有することを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有する静電荷像現像用トナーであり、

該無機微粉体は、

(A) 少なくともシリコンオイルで処理された無機微粉体(A)と、

(B) 少なくともSiを構成元素の1つとする複合金属酸化物を含みかつ、重量平均径が0.3～5μmである無機微粉体(B)とを有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該無機微粉体(A)が、シリコンオイルで処理される以前あるいは同時に、シランカップリング剤で処理された無機微粉体である請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該無機微粉体(A)が、比表面積が50～400m<sup>2</sup>/gであり、疎水率が95%以上である無機微粉体である請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 該シリコンオイルの粘度が、25℃において5～2000mm<sup>2</sup>/sである請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 該無機微粉体(A)が、シリコンオイル処理前の無機微粉体100重量部に対して、1.5～60重量部のシリコンオイルで処理された無機微粉体である請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 該無機微粉体(A)が、トナー粒子と同極性でありかつ、鉄粉との摩擦帯電量測定における帯電量Q1が、下記条件

$$|Q1| > 150 \quad (\text{mC/kg})$$

を満足し、

無機微粉体(B)がトナー粒子と逆極性でありかつ、トナーとの摩擦帯電量測定における帯電量Q2が、下記条件

$$|Q2| > 3.7 \quad (\text{mC/kg})$$

を満足している請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 該無機微粉体(A)が、チタニア、アルミナ及びシリカからなるグループから選ばれる無機微粉体である請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 該無機微粉体(B)に含まれる複合金属酸化物の金属元素がSrである請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 該無機微粉体(A)が、トナー粒子100重量部に対し、0.05～3重量部含有されている請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 該無機微粉体(B)が、トナー粒子100重量部に対し、0.05～15重量部含有されている請求項1乃至9のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 該無機微粉体(B)は重量平均径が0.5～3μmである請求項1乃至10のいずれかに記

載のトナー。

【請求項12】 複合金属酸化物は、下記式、



〔式中、MはSr, Mg, Zn, Co, Mn及びCeからなるグループから選択される金属元素又はそれらの混合物を示し、aは1～9の整数を示し、bは1～9の整数を示し、cは3～9の整数を示す。〕で示される複合酸化物である請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 複合金属酸化物中の金属元素とSiとの比率(a/b)が1/9～9.0である請求項1乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 複合金属酸化物中の金属元素とSiとの比率(a/b)が0.5～3.0である請求項1乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 複合金属酸化物が〔Sr〕<sub>a</sub>〔Si〕<sub>b</sub>〔O〕<sub>c</sub>で示されるケイ酸ストロンチウムである請求項1乃至14のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 複合金属酸化物がSrSiO<sub>3</sub>, Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SrSiO<sub>5</sub>及びSr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>からなるグループから選択されるケイ酸ストロンチウムである請求項1乃至15のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 複合酸化物がSrSiO<sub>3</sub>である請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 トナー粒子は、鉄粉に対して負摩擦帯電性を有する請求項1乃至17のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 トナー粒子は、重量平均径が5.5～12μmである請求項1乃至18のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 トナー粒子は、重量平均径が5.5～9μmである請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項21】 静電荷像担持体を一次帯電手段により帯電し、

帯電された該静電荷像担持体に露光により静電荷像を形成し、

該静電荷像担持体の該静電荷像を現像手段に保有されているトナーで現像してトナー画像を形成し、

該静電荷像担持体上のトナー画像を転写手段により、中間転写体を介して、又は、介さずに転写材へ転写し、

転写材上のトナー画像を加熱手段で加熱定着する画像形成方法であり、

該トナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有し、

該無機微粉体は、

(A) 少なくともシリコンオイルで処理された無機微粉体(A)と、

(B) 少なくともSiを構成元素の1つとする複合金属



酸化物を含みかつ、重量平均径が $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ である無機微粉体 (B) とを含有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2 2】 該一次帯電手段として、該静電荷像担持体に対して当接して該静電荷像担持体を帯電するための接触帯電部材を用いて、該静電荷像担持体の帯電が行われる請求項 2 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 2 3】 該転写手段として、転写時に該転写材を介して該静電潜像担持体に当接して該静電潜像担持体上の該現像画像を該転写材に転写するための接触転写部材を用いて、該トナー画像の該転写材への転写がおこなわれる請求項 2 1 又は 2 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 2 4】 該加熱定着手段として、加熱体と、該加熱体に対向圧接しかつ、フィルムを介して該転写材を該加熱体に密着させる加圧部材とを有する加熱定着器を用いて、該加圧部材により該転写材をフィルムを介して該加熱体に密着させて該転写材に該トナー画像が加熱定着される請求項 2 1 乃至 2 3 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 2 5】 該一次帯電手段として、該静電荷像担持体に対して当接して該静電荷像担持体を帯電するための接触帯電部材を用いて、該静電荷像担持体の帯電を行ない、該転写手段として、転写時に該転写材を介して該静電荷像担持体に当接して該静電荷像担持体上の該トナー画像を該転写材に転写するための接触転写部材を用いて、該トナー画像の該転写材への転写がおこなわれる請求項 2 1 乃至 2 4 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 2 6】 該一次帯電手段として、該静電荷像担持体に対して当接して該静電荷像担持体を帯電するための接触帯電部材を用いて、該静電荷像担持体の帯電を行ない、該転写手段として、転写時に該転写材を介して該静電荷像担持体に当接して該静電荷像担持体上の該トナー画像を該転写材に転写するための接触転写部材を用いて、該トナー画像の該転写材への転写を行ない、該加熱定着手段として、加熱体と、該加熱体に対向圧接しかつ、フィルムを介して該転写材を該加熱体に密着させる加圧部材とを有する加熱定着器を用いて、該加圧部材により該転写材をフィルムを介して該加熱体に密着させて該転写材に該トナー画像を加熱定着する請求項 2 1 乃至 2 5 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 2 7】 該無機微粉体 (A) が、シリコンオイルで処理される以前あるいは同時に、シランカップリング剤で処理された無機微粉体である請求項 2 1 乃至 2 6 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 2 8】 該無機微粉体 (A) が、比表面積が $50 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、疎水率が $95\%$ 以上である無機微粉体である請求項 2 1 乃至 2 7 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 2 9】 該シリコンオイルの粘度が、 $25^\circ\text{C}$ において $5 \sim 2000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ である請求項 2 1 乃至

2 8 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 0】 該無機微粉体 (A) が、シリコンオイル処理前の無機微粉体 $100$ 重量部に対して、 $1.5 \sim 60$ 重量部のシリコンオイルで処理された無機微粉体である請求項 2 1 乃至 2 9 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 1】 該無機微粉体 (A) が、トナー粒子と同極性でありかつ、鉄粉との摩擦帯電量測定における帯電量 $Q_1$ が、下記条件

$$|Q_1| > 150 \quad (\text{mC} / \text{kg})$$

を満足し、

無機微粉体 (B) がトナー粒子と逆極性でありかつ、トナーとの摩擦帯電量測定における帯電量 $Q_2$ が、下記条件

$$|Q_2| > 3.7 \quad (\text{mC} / \text{kg})$$

を満足している請求項 2 1 乃至 3 0 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 2】 該無機微粉体 (A) が、チタニア、アルミナ及びシリカからなるグループから選ばれる無機微粉体である請求項 2 1 乃至 3 1 のいずれかに記載の画像形成方法。

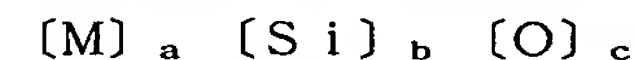
【請求項 3 3】 該無機微粉体 (B) に含まれる複合金属酸化物の金属元素が $\text{Sr}$ である請求項 2 1 乃至 3 2 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 4】 該無機微粉体 (A) が、トナー粒子 $100$ 重量部に対し、 $0.05 \sim 3$ 重量部含有されている請求項 2 1 乃至 3 3 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 5】 該無機微粉体 (B) が、トナー粒子 $100$ 重量部に対し、 $0.05 \sim 15$ 重量部含有されている請求項 2 1 乃至 3 4 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 6】 該無機微粉体は重量平均径が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ である請求項 2 1 乃至 3 5 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 7】 複合金属酸化物 (B) は、下記式、



〔式中、 $\text{M}$ は $\text{Sr}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 及び $\text{Ce}$ からなるグループから選択される金属元素又はそれらの混合物を示し、 $a$ は $1 \sim 9$ の整数を示し、 $b$ は $1 \sim 9$ の整数を示し、 $c$ は $3 \sim 9$ の整数を示す。〕で示される複合酸化物である請求項 2 1 乃至 3 6 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 8】 複合金属酸化物中の金属元素と $\text{Si}$ との比率 ( $a/b$ ) が $1/9 \sim 9.0$ である請求項 2 1 乃至 3 7 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 9】 複合金属酸化物中の金属元素と $\text{Si}$ との比率 ( $a/b$ ) が $0.5 \sim 3.0$ である請求項 2 1 乃至 3 8 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 4 0】 複合金属酸化物が $[\text{Sr}]_a [\text{Si}]$

、〔O〕。で示されるケイ酸ストロンチウムである請求項21乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項41】 複合金属酸化物が $\text{SrSiO}_3$ 、 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{SrSiO}_5$  及び $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  からなるグループから選択されるケイ酸ストロンチウムである請求項21乃至40のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項42】 複合酸化物が $\text{SrSiO}_3$  である請求項21乃至41のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項43】 トナー粒子は、鉄粉に対して負摩擦帯電性を有する請求項21乃至42のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項44】 トナー粒子は、重量平均径が $5.5 \sim 12 \mu\text{m}$ である請求項21乃至43のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項45】 トナー粒子は、重量平均径が $5.5 \sim 9 \mu\text{m}$ である請求項21乃至44のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項46】 静電荷像を担持するための静電荷像担持体、及び、該静電荷像担持体に担持されている該静電荷像を現像するためのトナーを保有している現像手段を有し、

該プロセスカートリッジは、画像形成装置本体に着脱可能であり、

該トナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有し、

該無機微粉体は、

(A) 少なくともシリコンオイルで処理された無機微粉体(A)と、

(B) 少なくともSiを構成元素の1つとする複合金属酸化物を含みかつ、重量平均径が $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ である無機微粉体(B)とを有することを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項47】 静電荷像担持体に対して当接して該静電荷像担持体を帯電するための接触帯電部材を具備している請求項46に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項48】 該静電荷像担持体に当接してクリーニングするためのクリーニング手段を具備している請求項46又は47に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項49】 静電荷像担持体に対して当接して該静電荷像担持体を帯電するための接触帯電部材と、該静電荷像担持体に当接してクリーニングするためのクリーニング手段とを具備している請求項46乃至48のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項50】 該無機微粉体(A)が、シリコンオイルで処理される以前あるいは同時に、シランカップリング剤で処理された無機微粉体である請求項46乃至49のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項51】 該無機微粉体(A)が、比表面積が $50 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$ であり、疎水率が95%以上である

無機微粉体である請求項46乃至50のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項52】 該シリコンオイルの粘度が、 $25^\circ\text{C}$ において $5 \sim 2000 \text{mm}^2/\text{s}$ である請求項46乃至51のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項53】 該無機微粉体(A)が、シリコンオイル処理前の無機微粉体100重量部に対して、1.5～60重量部のシリコンオイルで処理された無機微粉体である請求項46乃至52のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項54】 該無機微粉体(A)が、トナー粒子と同極性でありかつ、鉄粉との摩擦帯電量測定における帯電量Q1が、下記条件

$$|Q1| > 150 \quad (\text{mC/kg})$$

を満足し、

無機微粉体(B)がトナー粒子と逆極性でありかつ、トナーとの摩擦帯電量測定における帯電量Q2が、下記条件

$$|Q2| > 3.7 \quad (\text{mC/kg})$$

を満足している請求項46乃至53のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項55】 該無機微粉体(A)が、チタニア、アルミナ及びシリカからなるグループから選ばれる無機微粉体である請求項46乃至54のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項56】 該無機微粉体(B)に含まれる複合金属酸化物の金属元素がSrである請求項46乃至55のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項57】 該無機微粉体(A)が、トナー粒子100重量部に対し、0.05～3重量部含有されている請求項46乃至56のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項58】 該無機微粉体(B)が、トナー粒子100重量部に対し、0.05～15重量部含有されている請求項46乃至57のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項59】 該無機微粉体(B)は重量平均径が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ である請求項46乃至58のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項60】 複合金属酸化物(B)は、下記式、



〔式中、MはSr、Mg、Zn、Co、Mn及びCeからなるグループから選択される金属元素又はそれらの混合物を示し、aは1～9の整数を示し、bは1～9の整数を示し、cは3～9の整数を示す。〕で示される複合酸化物である請求項46乃至59のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。

【請求項61】 複合金属酸化物中の金属元素とSiとの比率(a/b)が $1/9 \sim 9.0$ である請求項46乃至60のいずれかに記載のプロセスカートリッジ。



【請求項62】 複合金属酸化物中の金属元素とSiとの比率(a/b)が0.5~3.0である請求項46乃至61のいずれかに記載のプロセскарトリッジ。

【請求項63】 複合金属酸化物が $[Sr]_a [Si]_b [O]_c$ で示されるケイ酸ストロンチウムである請求項46乃至63のいずれかに記載のプロセскарトリッジ。

【請求項64】 複合金属酸化物が $SrSiO_3$ ,  $Sr_3SiO_5$ ,  $Sr_2SiO_4$ ,  $SrSiO_5$  及び $Sr_3Si_2O_7$  からなるグループから選択されるケイ酸ストロンチウムである請求項46乃至63のいずれかに記載のプロセскарトリッジ。

【請求項65】 複合酸化物が $SrSiO_3$ である請求項46乃至64のいずれかに記載のプロセскарトリッジ。

【請求項66】 トナー粒子は、鉄粉に対して負摩擦帯電性を有する請求項46乃至65のいずれかに記載のプロセскарトリッジ。

【請求項67】 トナー粒子は、重量平均径が $5.5 \sim 12 \mu m$ である請求項46乃至66のいずれかに記載のプロセскарトリッジ。

【請求項68】 トナー粒子は、重量平均径が $5.5 \sim 9 \mu m$ である請求項46乃至67のいずれかに記載のプロセскарトリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法又は静電印刷法等で形成された静電荷像を現像するためのトナー、該トナーを用いる画像形成方法及びプロセскарトリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで静電荷像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱圧力或いは溶剤蒸気により定着し、トナー画像を得るものである。

【0003】近年においては、複写機のデジタル化及びトナーの微粒子化により、複写機が多機能化、コピー画像の高画質化、更に環境問題への取り組みとして省エネルギーの観点から定着方式の改良によるファーストコピー時間の短縮が望まれている。しかしながら、画像の解像力や鮮映度を上げることを目的とした、トナーの微粒子化とファーストコピー時間の短縮により、新たな問題が生じてくる。つまり、トナー粒子径を小さくすることにより、トナーの表面積が増え、トナーの帯電特性が、より環境の影響を受け易く、特に、高温高湿下に長期放

置した場合には水分の影響を受け易く、放置後の画像濃度低下がおこる。

【0004】最近のデジタル複写機に至っては、文字入りの写真画像においてそのコピー画像の文字は鮮明で、写真画像は、原稿に忠実な濃度階調性が得られるということが要求されている。一般に、文字入り写真画像のコピーにおいて、文字を鮮明にする為にライン濃度を高くすると、写真画像の濃度階調性が損なわれるばかりでなく、ハーフトーン部分では非常にがさついた画像となる。また、逆に写真画像の濃度階調性を良くしようとすると、文字ラインの濃度が低下し、鮮明さが悪くなる。近年においては、画像濃度を読み取り、デジタル変換によって濃度階調性はある程度改良されてきている。しかし、未だ十分とは言えないのが現状である。これは現像剤の現像特性によるものが大きい。つまり現像電位（感光体電位と現像剤担持体電位との差）と、画像濃度とが直線的な関係にならず、図2に示した様に、現像電位が低いところでは下に凸、現像電位の高いところでは、逆に上に凸の曲線を描く、従ってハーフトーン領域においてはわずかな現像電位の変化により、画像濃度は非常に大きく変化することになる。このことにより、良好な濃度階調性を得るのが難しいのである。図2において、実線は最大画像濃度を1.4以上にした場合を示し、破線は濃度階調を良くした場合を示す。

【0005】通常、ライン画像をコピーしてその鮮明さを保つには、エッジ効果の影響を受ける為に、エッジ効果を受けにくいベタ画像部での最大画像濃度は1.30程度のもので十分である。

【0006】しかし、写真画像では、写真そのものの最大濃度が、その表面光沢性によるものが大きく、1.90~2.00と非常に高い。従って、写真画像のコピーにおいて、その表面の光沢性を抑えたとしても、画像面積が大きい為、エッジ効果による濃度アップはしないので、ベタ画像部での最大画像濃度は、1.4~1.5程度は必要である。従って、図2中の一点破線の如く、現像電位と画像濃度とを一次の（直線的な）関係にし、かつ最大画像濃度を1.4~1.5にすることが、文字入り写真画像のコピーにおいては非常に重要なものとなってくる。

【0007】さらに、デジタル複写機は反転現像方式であるため、現像時、トナーは感光体の無電荷部分もしくは同極性の箇所電界により現像され、感光体表面にはトナーの静電誘導により発生した電荷で保持されることになる。

【0008】従って、トナーが安定して感光体による搬送を受けるためには、静電誘導を引き起こすトナーの帯電量を高くする必要がある。

【0009】また、転写時、転写材（転写紙等）は、感光体と反対極性に帯電されるため、転写に寄与する電流を高くすると、転写材と感光体とが電氣的に密着する巻

付現象や、転写されたトナーが再度、感光体に引きもどされる、再転写の問題を生じやすい。

【0 0 1 0】従って、転写電流は必然的に従来よりも弱くなり、その場合、弱い電界で転写効率を下げない様にする為には、トナーの帯電量を高くし、トナーと感光体との離型性を増す必要がある。

【0 0 1 1】従来のトナーでは現像時において、帯電量の不足により現像率が下がり画像濃度が低下すると共に、より帯電量の高いトナーが消費される、選択現像が起こる。そのため相対的に帯電量の低いトナーが、現像スリーブ上により多く残り、現像器中のトナーの粒径が粗大化し、耐久による画像劣化が起こる。

【0 0 1 2】転写時においては、トナーの帯電量の不足により転写率が下がり、画像濃度が低下し、トナー画像は電界に拘束されにくくなる為、転写によるトナー画像の飛散が起こりやすく画質低下が起こりやすい。

【0 0 1 3】一方、これまで電子写真法での帯電手段としては、コロナ放電を利用した手段が用いられていた。しかしながら、コロナ放電を用いると多量のオゾンが発生することからフィルタを具備する必要性があり、装置の大型化又はランニングコストアップという問題点があった。

【0 0 1 4】このような問題点を解決するための技術として、ローラー又はブレードの如き帯電部材を感光体表面に当接させることにより、その接触部分近傍に狭い空間を形成し、パッシェンの法則で解釈できるような放電を形成することによりオゾン発生を極力抑えた帯電方法が開発されている。この中でも特に帯電部材として帯電ローラーを用いたローラー帯電方式が、帯電の安定性という点から好ましく用いられている。

【0 0 1 5】例えば特開昭 6 3 - 1 4 9 6 6 9 号公報や特開平 2 - 1 2 3 3 8 5 号公報において、接触帯電方法や接触転写方法に関するものであるが、静電潜像担持体に導電性弾性ローラーを当接し、該導電性ローラーに電圧を印加しながら該静電潜像担持体を一様に帯電し、次いで露光及び現像工程によってトナー像を得た後、該静電潜像担持体に電圧を印加した別の導電性ローラーを押圧しながらその間に転写材を通過させ、該静電潜像担持体上のトナー画像を転写材に転写した後、定着工程を経て複写画像を得ている。

【0 0 1 6】しかしながら、このような接触帯電装置においても、その本質的な帯電機構は、帯電部材から感光体への放電現象を用いているため、先に述べたように帯電に必要とされる電圧は感光体表面電位以上の値が必要とされる。また、帯電均一化のために A C 帯電を行なった場合には、A C 電圧の電界による帯電部材と感光体の振動、騒音（以下 A C 帯電音と称す）の発生、また、放電による感光体表面の劣化が発生し、それに伴いトナー或はトナー成分の一部が感光体表面に付着する融着やフィルミングが新たな問題点となっている。

【0 0 1 7】このようなコロナ放電を用いないローラー転写方式においては、転写部材が転写時に転写部材を介して感光体に当接されるため、通紙前後の空回転時にトナーの摺擦によりフィルミングが発生したり、感光体上に形成されたトナー像を転写材へ転写する際にトナー像が圧接され、転写中抜けと称される部分的な転写不良が発生しやすい。

【0 0 1 8】これを解決するために特開平 3 - 1 2 1 4 6 2 号公報では、シリコンオイルにより処理された疎水性無機微粉体を含有する現像剤を用いる画像形成装置が提案されている。しかし、はがきやケント紙の様な単位あたりの重量が  $100\text{ g/m}^2$  を超える厚い転写紙や OHP シートでは今だ充分には改善されておらず、更にドラムヒーターレス、ファーストコピー時間の短縮という現在の複写機に要求される項目も満たすことが好ましい。

【0 0 1 9】これらの帯電部材は接触しているがゆえに、転写残トナーやクリーナーをすり抜けたトナーが転写部や帯電部材に付着し、多量に堆積すると均一な帯電をおこなないにくく、また、均一な転写もおこなないにくくハーフトーン画像において、スジが現われたりムラが現われやすい。

【0 0 2 0】転写材上に転写されずに感光体上に残ったトナーは、クリーニング工程により感光体上から除去される。このクリーニング工程については、従来ブレードクリーニング、ファークラシクリーニング、ローラークリーニング等が用いられていた。いずれの方法も力学的に転写残余のトナーを掻き落とすか、またはせき止めて廃トナー容器へと捕集するものであった。このような部材が感光体表面に押し当てられることに起因して部材を強く押し当てることにより感光体を摩耗させ感光体に傷を生じ、画像欠陥として現われること、トナーがドラム表面上に固着（融着）しやすいこと、遊離したシリカの如き外添剤がドラム表面に付着する（フィルミング）という問題が生じやすかった。

【0 0 2 1】さらに、近年では省エネルギー化のため、被写機未使用時には、定着器への電力の供給を行わず、使用時のみに通電し複写を行うオンデマンド対応や、複写機の電源を入れてからウエイトアップタイムなしで複写を行う、クイックスタート対応を可能にする定着手段として、ローラー定着にかわり熱伝導性の良いフィルムを介しての定着（以下サーフ定着）が実施されている。

【0 0 2 2】該サーフ定着においては、フィルムの熱容量が小さいため、搬送されてきた転写材がフィルムに突入する部分の温度が、低くそのため転写材上のトナーは、ほとんど熱溶解されない状態で、フィルムに突入することとなる。この際、転写材上のトナーは転写材がフィルムに突入する部分で発生する微細なエアの流れあるいは、フィルムとの静電的な力で画像が乱れる、定着飛び散りという画像欠陥が生じやすい。これは高速複写



になる程、顕著となる現象である。この現象を防ぐためには、転写時に十分な転写工程を施す必要がある。前述した様に高い帯電量のトナーを感光体上に現像し、そのトナーを効率良く転写させることによって、転写材上のトナーの載り方を密にすることができ、定着飛び散りを防止することが可能となる。

【0023】これらの種々の問題点をクリアーするため、トナーの帯電量をできる限り高く、かつ均一にコントロールすること、及び、トナーと感光体との離型性を向上させることが重要である。更に、後述する様に現在要求されている複写機の構成上、特に起こりうる高温高湿環境における、トナー帯電量の低下、トナー流動性の低下を防止し、かつ長期に亘り安定した画像を維持することが重要である。

【0024】トナーの帯電量の安定化を図る方法として、特開昭58-66951号公報、特開昭59-168458号公報～59-168460号公報、特開昭59-170847号公報で導電性酸化亜鉛及び酸化錫を用いる方法が開示されている。特開昭60-32060号公報においては、2種の無機粉末を用い、感光体面に生成もしくは付着する紙粉、オゾン付着物などを除去する方法が開示されている。特開平2-110475号公報においては、金属架橋したスチレン・アクリル樹脂を用いたトナーに、2種の無機微粉体を用いて、感光体面に生成もしくは付着する紙粉、オゾン付加物などの除去及び高温高湿下でのトナー飛散、画像流れ、画像濃度低下を改良する方法が開示されている。しかし、これらの方法では、トナーを微粒子化した上で、現在複写機に要求されている、ファーストコピー時間の短縮を図る事は、画像濃度の低下を生じやすいという点から困難である。

【0025】特開昭61-236559号公報、特開昭63-2073号公報にて、酸化セリウム粒子を用いてトナーの帯電性を向上させる方法が開示されている。しかし、これらの方法では確かに帯電性の向上は図られるが、有機感光体を用いた場合には、酸化セリウムの研磨効果により、連続コピーにより感光体表面層が徐々に削りとられ、画像劣化が生じやすい。トナーの微粒子化に伴い、トナーを均一に帯電させ、なおかつ、高温高湿下での長期放置に対してもトナーの帯電を低下させず、長期に亘り安定した画像を提供するトナーが待望されている。

【0026】トナーには、その粒径に分布がある様に帯電量においても帯電量分布が存在する。この分布状態は一成分トナーの場合、トナーを構成する材料（例えば磁性体や着色剤等）のトナー粒子内での分散状態やトナーの粒度分布の影響を受ける。トナーを構成する材料がトナー粒子に均一に分散されている場合はトナーの帯電量の分布は、主にトナーの粒度分布の影響を受ける。

【0027】一般に粒径の小さいトナー粒子の単位重量

当りの帯電量は大きく、粒径の大きいトナー粒子の単位重量当りの帯電量は小さい。通常、トナーの帯電量が高いもののほどその分布幅は広く、帯電量の小さいものは狭くなっている。

【0028】帯電量を安定化させる方法としては、前述の様に導電粉をトナー粒子に付着させる方法が提案されている。しかし、この方法では最大画像濃度の点及び連続コピーにおける画質劣化の抑制の点を十分満足しえない。

10 【0029】この理由は以下の様に考えられる。

【0030】導電粉をトナー粒子に付着させ、帯電量を低下させる方法では、粒径の小さいトナー粒子（つまり帯電量の大きいトナー粒子に）、より多くの導電粉が付着する。これにより白地部のカブリは改良されるが、粒径の小さいトナー粒子は帯電量が低下した為に、選択的に現像されやすくなる。これが定着された場合、その定着支持体をおおう面積が、粒径の大きいトナー粒子に比べ小さくなることから、その最大画像濃度は低くなる。更に、粒子径の小さいトナー粒子が選択的に現像される為に、連続コピーにおいて現像器内のトナー粒度が粗めにシフトし、初期画像と比較し画質の低下をおこす。

20 【0031】トナーの帯電量を下げるのとは逆に、トナーと金属酸化物とを現像器内で接触摩擦帯電させる方法では、確かにトナーの帯電量を上昇させ、なおかつ均一にさせることができる。しかし、画像形成装置本体側に要求される、ファーストコピー時間の短縮により、ウェイトタイムを利用して現像器内のトナーの摩擦帯電量を高める操作が充分にはできない。特に高温高湿下においては十分とは言えない。これは、トナーの微粒子化に伴い、トナーの流動性が低下し、特に、高温高湿下では、トナーの吸湿により更に流動性及び帯電性は低下するからである。従来の複写機構成では、定着方式に熱定着ローラーを使用している為にファーストコピー開始迄の電源オンから所定の定着温度まで定着ローラーが昇温するまでの時間を有効に利用し、現像器内でトナーを攪拌することである程度まで流動性及びある程度の摩擦帯電量を付与することができた。しかし、近年、定着器の改良が進み、ヒートアップタイムが短縮されてきている。さらにフィルムを介して転写材を加熱体に密着させて転写材に現像画像を加熱定着するサーフ定着においてはウェイトアップタイムが0である。この様な定着方式においては前述した攪拌ができない為、トナーの流動性を高め、摩擦帯電量を高めることができず、従って、コピー画像は濃度が低く、カブリの悪い画像となりやすい。さらには、前述した様に転写紙上に十分なトナー画像の転写が行われず、定着器突入時に画像が飛び散るという問題も生じやすい。

40 【0032】特開平5-333590号公報において、複合金属酸化物粉末を有するトナーが提案されている。トナーに対してある程度の大きさを有する金属酸化物粉

末は、トナー粒子にいったん付着し、現像器内で受けるせん断力によって、トナー粒子から離れる為に、トナー粒子との接触回数が増加し、トナーの帯電量を大きくすることができる。しかし、該公報に記載されている複合金属酸化物は、トナーの流動性が低下しやすい。従って、前述した様に、特にサーフ定着を用いた場合、高温高湿下でのコピー画像は画質が低下しやすい。

【0033】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0034】本発明の目的は、高温高湿環境下でも初期から高画像濃度の得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0035】本発明の目的は、高温高湿環境下に放置後においても高画像濃度の得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0036】本発明の目的は、トナーを現像剤担持体上に均一に塗布し得、トナー粒子を効率良く、均一に摩擦帯電し得る静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0037】本発明の目的は、初期から濃度が安定し、低湿下・高湿下においても、カブリやムラのない均一な濃度の画像が長期に亘り安定して得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0038】本発明の目的は、高い流動性を有し、高解像度で、高い鮮鋭さのある、原稿に忠実な画像を形成するための静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0039】本発明の目的は、ハーフトーン画像、ベタ画像においても均一でガサツキの無い静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0040】本発明の目的は、接触転写手段を用いた画像形成方法においても、転写中抜けが無く、画像欠けがない高い転写効率の静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0041】本発明の目的は、接触帯電あるいは接触転写の帯電部材を用い、長期に亘り耐久した場合においても、感光体へのトナー付着、融着、フィルミングを防止し得る静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0042】本発明の目的は、フィルムを介しても転写材を加熱体に密着させて転写材に現像画像を加熱定着する加熱定着においても、定着時の記録材上のトナーの飛び散りが生じにくい静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0043】本発明の目的は、種々の環境下において多数枚の複写を行った場合でも、安定して高画質及び高画像濃度を得ることができる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0044】さらに、本発明の目的は、上記トナーを使用する画像形成方法を提供することにある。

【0045】さらに、本発明の目的は、上記トナーを有するプロセスカートリッジを提供することにある。

【0046】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有する静電荷像現像用トナーであり、該無機微粉体は、(A)少なくともシリコンオイルで処理された無機微粉体(A)と、(B)少なくともSiを構成元素の1つとする複合金属酸化物を含みかつ、重量平均径が0.3~5 $\mu$ mである無機微粉体(B)とを有することを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0047】さらに、本発明は、静電荷像担持体を一次帯電手段により帯電し、帯電された該静電荷像担持体に露光により静電荷像を形成し、該静電荷像担持体の該静電荷像を現像手段に保有されているトナーで現像してトナー画像を形成し、該静電荷像担持体上のトナー画像を転写手段により、中間転写体を介して、又は、介さずに転写材へ転写し、転写材上のトナー画像を加熱手段で加熱定着する画像形成方法であり、該トナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有し、該無機微粉体は、(A)少なくともシリコンオイルで処理された無機微粉体(A)と、(B)少なくともSiを構成元素の1つとする複合金属酸化物を含みかつ、重量平均径が0.3~5 $\mu$ mである無機微粉体(B)とを含有することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0048】さらに、本発明は、静電荷像を担持するための静電荷像担持体、及び、該静電荷像担持体に担持されている該静電荷像を現像するためのトナーを保有している現像手段を有し、該プロセスカートリッジは、画像形成装置本体に着脱可能であり、該トナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と、無機微粉体とを有し、該無機微粉体は、(A)少なくともシリコンオイルで処理された無機微粉体(A)と、(B)少なくともSiを構成元素の1つとする複合金属酸化物を含みかつ、重量平均径が0.3~5 $\mu$ mである無機微粉体(B)とを有することを特徴とするプロセスカートリッジに関する。

【0049】

【発明の実施の形態】本発明者らは、鋭意検討を行い、以下のことを把握した。

【0050】(a)流動性向上剤はトナーに対して、目的である流動性の向上を達成すると同時に、現像性をも向上させる。これは、現在一般的に使用される流動性向上剤(フッ化物、SiO<sub>2</sub>、表面処理SiO<sub>2</sub>等)が極性を持つ為、トナーの帯電特性にも影響を及ぼすからである。画像濃度の観点からは、流動性向上剤の添加量が多いほうが一般的に有利とされている。しかし、この添加量が過剰となった場合には、トナー粒子に対する付着具合にばらつきが発生し、トナー粒子間の均一帯電を維持



することが困難となり、この結果がカブリが発生しやすくなる。

【0051】(b) トナー粒子に外添する前に、複合金属酸化物と流動性向上剤とを混合し、次いで外添することで、複合金属酸化物自体の流動性を向上させることはできる。更に、この複合金属酸化物と流動性向上剤との混合物を使用することで高温高湿下でのトナーの流動性の低下を防止することができる。しかし、本来の目的であるトナー粒子との接触摩擦帯電による帯電付与能自体が低下してしまい、画像濃度低下やカブリといった問題が発生しやすい。これは、本来トナー粒子と複合金属酸化物間で起こる接触摩擦帯電に加えて、流動性向上剤と複合金属酸化物間での帯電の授受が発生することで、トナー全体の帯電量としては、未添加の系に比べて小さくなる。この結果、現像性が低下し、画像濃度低下やカブリが発生しやすくなる。

【0052】そこで、本発明者らは、トナーの流動性を損なうことなく、トナーとの接触摩擦帯電により高帯電量を得、さらには高い転写性を維持し、高画像を提供し続け得るトナーについて検討を行った結果以下のことを見い出した。

【0053】少なくともシリコンオイルで処理された無機微粉体(A)をトナー粒子に外添することで、長期に亘り転写中抜け及びフィルミングを防止し、かつ高湿下での帯電性低下からくる画像濃度の低下を防止できる。

【0054】トナー粒子と複合金属酸化物粒子との接触により帯電量を上げる方法(つまり、トナー粒子に複合金属酸化物粒子を完全に付着させるのではなく、現像器内でトナー粒子と複合金属酸化物粒子とを接触摩擦帯電させる方法)において、Siを構成元素とする複合金属酸化物を含んだある特定の粒径の無機微粉体(B)を使用することで、トナーの流動性と帯電の立上がり特性及び飽和帯電量を向上させる。

【0055】上記2種類の無機微粉体(A)及び(B)をトナー粒子に外添することで、高い流動性、帯電性、転写性が得られ、種々の環境下においても高画像を提供し続けられることが見いだされた。

【0056】詳述すると、複合金属酸化物中にSi元素を含有させることで、トナーの流動性は他の元素を含有する系に比べて良化する。これはシリカが流動性向上剤として一般的に用いられる様に、流動性に優れた特性を複合酸化物に付与する為と考えられる。Siを構成元素とする複合金属酸化物を含んだある特定の粒径を有する無機微粉体(B)は、トナー粒子との接触摩擦帯電においても高帯電付与能を有し、トナーの摩擦帯電量を大きくする。この為に高温高湿下においても、トナーの流動性の低下を防止しつつ、トナー粒子との接触回数が少ない場合でも現像性を十分満足する帯電量を得ることができる。

【0057】さらに、少なくとも表面をシリコンオイルで処理した無機微粉体(A)を無機微粉体(B)と併用することで、高湿下での吸湿によるトナーの帯電量低下及び画像濃度の低下を防止することが可能となる。さらには、各種複写機において、長期に亘り複写を行った場合も、フィルミングの発生及び転写中抜けのない、高画質を維持し続けることが可能である。

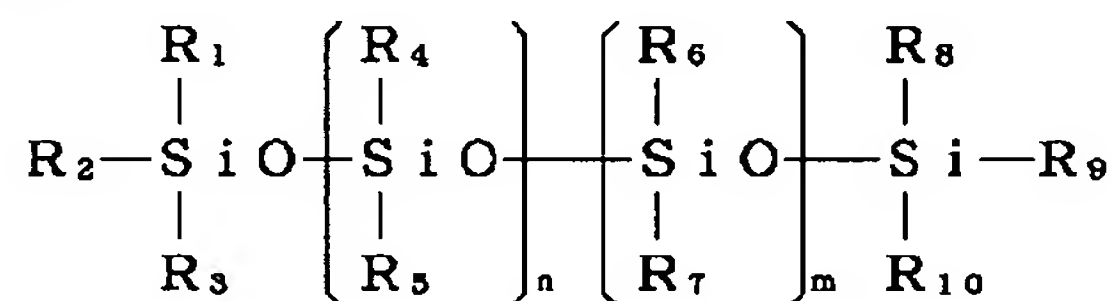
【0058】本発明の静電荷像現像用トナーは、各種複写機(例えば、接触帯電、接触転写を用いた複写機)に対して、十分な現像性か得られ、かつフィルミング及び中抜けを発生させないために、表面を少なくともシリコンオイルで処理した無機微粉体(A)と、トナー粒子に対する高い帯電付与能を有する、少なくともSiを構成元素の1つとする複合金属酸化物を含んだある特定の粒径を有する無機微粉体(B)とを併用している。また、サーフ定着方法を用いた場合に起こりうる「定着飛び散り」を防ぎ、高温高湿下においても十分な流動性と現像性を有するトナーとするためにも、シリコンオイル処理した無機微粉体(A)と、トナー粒子に対する高い帯電付与能を有する、少なくともSiを構成元素の1つとする複合金属酸化物を含んだ、ある特定の粒径を有する無機微粉体(B)とを併用することが重要である。

【0059】更に、本発明においてその目的を達成するのに好ましいトナーの構成を以下に詳述する。

【0060】無機微粉体の表面処理を施すシリコンオイルとしては、一般に次の式により示されるのが好ましい。

【0061】

【外1】

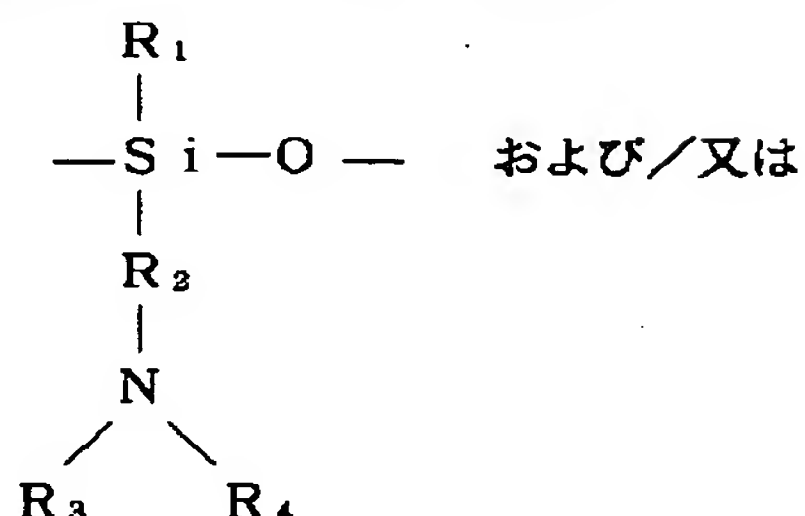


〔式中、R<sub>1</sub>～R<sub>10</sub>は、同一でも異なってもよく、水素、水酸基、アルキル基、ハロゲン、フェニル基、置換基を有するフェニル基、脂肪酸基、ポリオキシアルキレン基又はパーフルオロアルキル基を示し、m及びnは整数を示す〕。

【0062】好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度が5～2000mm<sup>2</sup>/sのものが好ましく用いられる。分子量が低すぎて低粘度のシリコンオイルは加熱処理により、揮発分が発生することがあり好ましくなく、一方、分子量が高すぎて高粘度のシリコンオイルは表面処理操作がしにくくなる。シリコンオイルとしては、メチルシリコンオイル、ジメチルシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル、クロルフェニルメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、脂肪酸変性シリコンオイル、ポリオキシアルキル変性シリコンオイルが好ましい。



【0063】シリコンオイルとして、側鎖に窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を有する変性シリコンオイルでも良い。例えば少なくとも下記式で表わされる部分構造を具備する変性シリコンオイルが挙\*



(式中、 $R_1$ は水素、アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、 $R_2$ はアルキレン基又はフェニレン基を示し、 $R_3$ 及び $R_4$ は水素、アルキル基又はアリール基を示し、 $R_5$ は含窒素複素環基を示す)。

【0065】上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基は窒素原子を有するオルガノ基を有していても良いし、ハロゲン等の置換基を有していても良い。

【0066】上述のシリコンオイルは、トナーの帯電特性を高めるため、トナー粒子と同極性のものを用いることが好ましい。

【0067】無機微粉体をシリコンオイル処理する方法としては、公知の技術が用いられる。

【0068】例えば無機微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合しても良いし、無機微粉体へシリコンオイルを噴霧する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、無機微粉体とを混

【0069】シリコンオイルは、処理を施す無機微粉体100重量部に対して、1.5～60重量部、好ましくは、3.5～40重量部用いるのが良い。1.5乃至60重量部であると、シリコンオイルによる表面処理が均一におこなえ、好適にフィルミング及び中抜けを防止でき、高湿下での吸湿によるトナーの帯電性の低下を防止し、耐久における画像濃度の低下を防止し得る。サーフ定着を用いた場合は、定着飛び散りといった画像欠陥の発生を防止し得る。トナーの流動性の低下を防止し、カブリの発生も防止し得る。

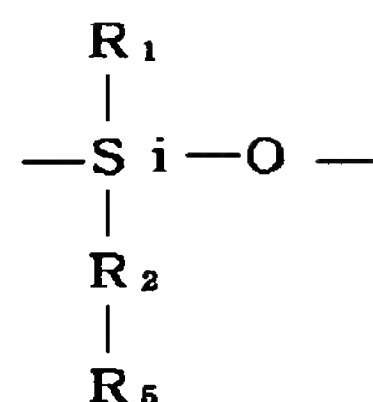
【0070】無機微粉体(A)の比表面積は50～400 $m^2/g$ 、好ましくは80～390 $m^2/g$ のものが良い。50 $m^2/g$ 乃至400 $m^2/g$ であると良好な帯電性及び転写性をトナー粒子に付与し得、長期耐久時におけるトナーの帯電量が低下を防止でき、画質の劣化を防止できる。

【0071】無機微粉体(A)の疎水率は95%以上、好ましくは97%以上のものが好ましい。疎水率は95%以上であると、耐湿性が向上し、高湿下での画像濃度

\*げられる。

【0064】

【外2】



低下を引き起こす。

【0072】無機微粉体(A)は、高湿下での耐湿性を向上させる目的で、シリコンオイルで処理される以前あるいは同時に、シランカップリング剤で処理することも好ましい。

【0073】シランカップリング剤は、カップリング処理を施す以前の無機微粉体100重量部に対して、1～40重量部、好ましくは2～35重量部を用いるのが良い。1乃至40重量部であると耐湿性が向上し凝集体が発生しにくい。

【0074】本発明に用いられるシランカップリング剤としては、下記一般式で示されるものが挙げられる。

【0075】 $R_mSiY_n$

(式中、Rはアルコキシ基又は塩素原子を示し、mは1～3の整数であり、Yは、炭化水素基(例えば、アルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基が挙げられる)を示し、nは3～1の整数である)。

【0076】例えば、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等をあげることができる。

【0077】上記無機微粉体のシランカップリング剤処理は、無機微粉体を攪拌によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理又は、ケイ酸微粉体を溶媒中に分散させシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法の如き一般に知られた方法で処理することができる。

【0078】シリコンオイル処理を施すベースの無機微粉体としては、酸化物、複酸化物、金属酸化物、金属、炭素、炭素化合物、フラーレン、ホウ素化合物、炭化物、窒化物、セラミックス、カルコゲン化合物が用いられる。好ましくは金属酸化物である。金属酸化物の中でもシリカ、アルミナ又はチタニアが特に好ましい。さらに帯電飽和値が高く安定しているシリカが特に好まし

い。

【0079】無機微粉体(A)に用いられるシリカは、珪素ハロゲン化合物の蒸気相酸化(例えば酸素・水素火陥中の熱分解酸化反応)による乾式法や、珪酸ナトリウム、アルカリ土類金属珪酸塩、珪酸塩等の、酸、アンモニア、塩類、アルカリ塩類による分解を用いる湿式法により得られるシリカが用いられる。結晶型としてはアモルファスのものが好ましい用いられる。

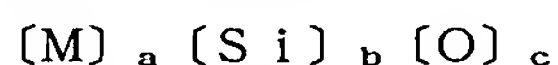
【0080】無機微粉体(A)に用いられるチタニアは、硫酸法、塩素法、揮発性チタン化合物例えばチタンアルコールシド、チタンハライド、チタンアセチルアセテートの低温酸化(熱分解、加水分解)により得られるチタニアが用いられる。結晶系としてはアナターゼ型、ルチル型、これらの混晶型、アモルファスのものが好ましく用いられる。

【0081】無機微粉体(A)に用いられるアルミナは、バイヤー法、改良バイヤー法、エチレンクロロヒドリン法、水中火花放電法、有機アルミニウム加水分解法、アルミニウムミョウバン熱分解法、アンモニウムアルミニウム炭酸塩熱分解法、塩化アルミニウムの火陥分解法により得られるアルミナが用いられる。結晶系としては $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\xi$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 、 $\kappa$ 、 $\chi$ 、 $\rho$ 型、これらの混晶型、アモルファスのものが用いられる。 $\alpha$ 、 $\delta$ 、 $\gamma$ 、 $\theta$ 、混晶型、アモルファスのものが特に好ましく用いられる。

【0082】本発明に用いる無機微粉体(B)としては、重量平均径が0.3~5 $\mu$ mであることが本発明の作用効果を発揮させるために必須であり、より好ましくは0.5~3 $\mu$ mの重量平均径が良い。

【0083】重量平均径が0.3 $\mu$ mより小さいと、トナー粒子への付着力が大きく、トナー粒子への良好な摩擦帯電付与が行われなくなり、本発明の効果が発揮されない。逆に、重量平均径が5 $\mu$ mより大きいと、トナー粒子との混合が不十分で、スリーブ表面から著しく飛散し易くなり、複写機内を汚染しやすい。また、画像濃度低下をも引き起こしやすい。

【0084】Siを有する複合金属酸化物の好ましいものとして下記式



〔式中、MはSr、Mg、Zn、Co、Mn及びCeからなるグループから選択される金属元素又はそれらの混合物を示し、aは1~9の整数を示し、bは1~9の整数を示し、cは3~9の整数を示す。〕で示される複合酸化物が挙げられる。

【0085】更に、本発明の効果をより発揮する為には、上記式中の金属元素とSiとの比率は、 $a/b=1/9\sim 9.0$ が好ましく、更に好ましくは、 $a/b=0.5\sim 3.0$ である。

【0086】本発明に用いる無機微粉体(B)は、Si以外の金属元素がSrである複合金属酸化物を含んだ無

機微粉体であることが、トナーの流動性、帯電性、転写性の面で本発明の最も好ましい形態である。

【0087】特に本発明の効果をより発揮できることから珪酸ストロンチウム $[Sr]_a[Si]_bO_c$ が好ましい。より具体的には、 $SrSiO_3$ 、 $Sr_3SiO_5$ 、 $Sr_2SiO_4$ 、 $SrSiO_5$ 及び $Sr_3Si_2O_7$ が挙げられ、中でも $SrSiO_3$ が好ましい。

【0088】該複合酸化物を含む粒子は、例えば焼結法によって生成し、機械粉碎した後、風力分級し、所望の粒度分布であるものを用いるのが良い。

【0089】無機微粉体(A)及び(B)のそれぞれの帯電特性は、本発明において非常に重要な要件である。無機微粉体(A)は、トナー粒子と同極性でありかつ、鉄粉との摩擦帯電量測定における帯電量Q1が、

$$|Q1| > 150 \text{ mC/Kg}$$

を満たし、無機微粉体(B)は、トナー粒子と逆極性でありかつ、トナー粒子との摩擦帯電量測定における帯電量Q2が、

$$|Q2| > 3.7 \text{ mC/Kg}$$

を満たすことが、好適にトナーの流動性、帯電性、転写性を高めるための手段となる。

【0090】無機微粉体(A)及び(B)の帯電量が上記範囲内であると、トナー粒子の帯電量が、より高くなる。

【0091】本発明に用いる無機微粉体(A)は、トナー粒子100重量部に対し、0.05~3重量部、好ましくは0.1~2.5重量部用いるのが良い。0.05~3重量部であると、トナーに高い流動性を付与することができ、本発明の目的とする種々の画像特性が改善され、スリーブ上でのトナー粒子の均一な帯電がおこなえ、画像ムラ、カブリ、画像濃度低下、フィルミングといった種々の問題が防止できる。

【0092】本発明に用いる無機微粉体(B)は、トナー粒子100重量部に対し、0.05~15重量部、好ましくは0.1~10重量部用いるのが良い。0.05乃至15重量部であると、高湿下でもトナーに高い帯電性を付与することができ、画像濃度が維持される。また、粒径の小さいトナー粒子を低湿下で使用した場合でも、スリーブから受ける帯電が均一であり、スリーブ上のコートラムが起らず、画像濃度の低下及びカブリの発生が防止される。また、トナー粒子がスリーブから良好に摩擦帯電を受けることができる。

【0093】トナー粒子の結着樹脂としては、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂があげられる。中でもビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂が帯電性及び定着性でより好ましい。

【0094】ビニル系樹脂としては、スチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-エ

10

20

30

40

50

チルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの如きスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン；ブタジエンの如き不飽和ポリエン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルの如きハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体； $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類が挙げられる。これらのビニル系モノマーが単独もしくは2つ以上で用いられる。

【0095】これらの中でもスチレン系共重合体、スチレン-アクリル系共重合体となるようなモノマーの組み合わせが好ましい。

【0096】必要に応じて以下に例示する様な架橋性モノマーで架橋された重合体であってもよい。

【0097】芳香族ジビニル化合物として、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物としてエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリ

コールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートに代えたものが挙げられ、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としてポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及びその化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたものが挙げられ；ポリエステル型ジアクリレート化合物類として商品名MANDA(日本化薬)が掲げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトルメリテートが挙げられる。

【0098】これらの架橋剤は、他のモノマー成分100重量部に対して、0.01~5重量部(更に好ましくは0.03~3重量部)用いるのが良い。

【0099】これらの架橋性モノマーのうち、トナーの定着性及び耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベンゼン)、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が好ましい。

【0100】ビニル系モノマーの単重合体、または共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂を必要に応じて前述した結着樹脂に混合して用いることができる。

【0101】2種以上の樹脂を混合して、結着樹脂として用いる場合、より好ましい形態としては分子量の異なるものを適当な割合で混合するのが好ましい。

【0102】結着樹脂のガラス転移温度は45~80℃、好ましくは55~70℃であり、数平均分子量( $M_n$ )が2,500~50,000であり、重量平均分子量( $M_w$ )が10,000~1,000,000であることが好ましい。

【0103】本発明に係るビニル系結着樹脂を合成する方法としては、塊状重合法、溶液重合法、混濁重合法、乳化重合法の如き重合法が利用できる。カルボン酸モノマー、酸無水物モノマーを用いる場合には、モノマーの性質上、塊状重合法または溶液重合法を利用することが好ましい。

【0104】一例として次のような方法が挙げられる。ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物、ジカルボン酸モノ

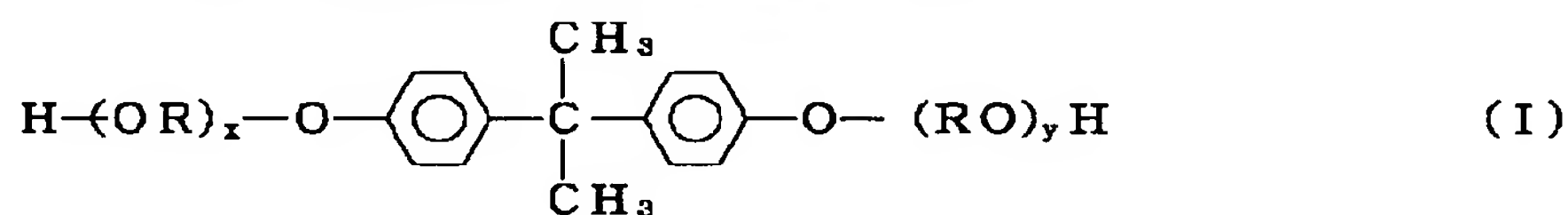


エステル如きモノマーを用い、塊状重合法、溶液重合法によりビニル系共重合体を得ることができる。溶液重合法においては、溶媒留去時にジカルボン酸、ジカルボン酸モノエステル単位を留去条件を工夫することにより一部無水化することができる。更に、塊状重合法または溶液重合法によって得られたビニル系共重合体を加熱処理することで更に無水化を行うことができる。酸無水物をアルコールの如き化合物により一部エステル化することもできる。

【0105】逆に、この様にして得られたビニル系共重合体を加水分解処理で酸無水物基を開環させ、一部ジカルボン酸とすることができる。

【0106】一方、ジカルボン酸モノエステルモノマーを用い、懸濁重合法、乳化重合法で得られたビニル系共重合体を加熱処理による無水化及び加水分解処理による開環により無水物からジカルボン酸を得ることができる。塊状重合法または溶液重合法で得られたビニル系共重合体を、モノマー中に溶解し、次いで懸濁重合法または乳化重合法により、ビニル系重合体または共重合体を得る方法を用いれば、酸無水物の一部は開環してジカルボン酸単位を得ることができる。重合時にモノマー中に他の樹脂を混合してもよく、得られた樹脂を加熱処理による酸無水物化、弱アルカリ水処理による酸無水物の開環アルコール処理によりエステル化を行うこともできる。

【0107】ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物モノマーは交互重合性が強いので、無水物、ジカルボン酸の如き官能基をランダムに分散させたビニル系共重合体を得る為には以下の方法が好ましい方法の一つである。ジカルボン酸エステルモノマーを用い溶液重合法によってビ

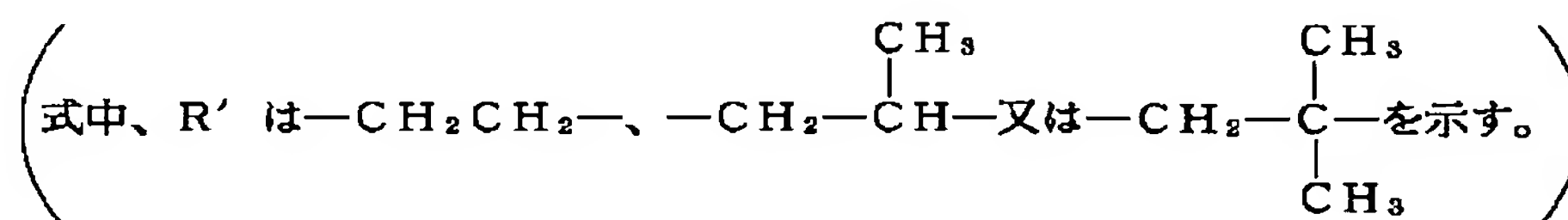
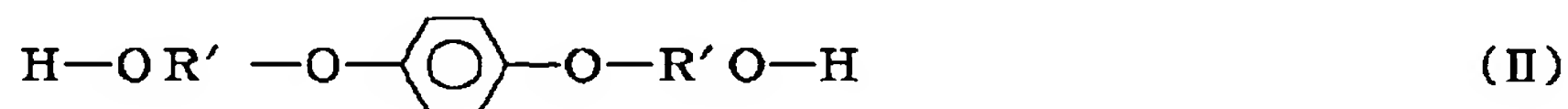


(式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x, y はそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの合計値は2~10である)。

※【0114】また、式(I)で示されるジオール類；

【0115】

※【外4】



の如きジオール、グリセリン、ソルビット、ソルビタンの如き多価アルコールが挙げられる。

【0116】全酸成分中50mol%以上を含む2価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸類又は

\*ニル系共重合体を得、このビニル系共重合体をモノマー中に溶解し、懸濁重合法によって結着樹脂を得る方法である。この方法では溶液重合後の溶媒留去時に処理条件により、全部またはジカルボン酸モノエステル部を脱アルコール閉環無水化させることができ酸無水物を得ることができる。懸濁重合時には酸無水物基が加水分解開環し、ジカルボン酸が得られる。

【0108】ポリマーにおける酸無水物化は、カルボニルの赤外吸収が酸またはエステルの時よりも高波数側にシフトするので酸無水物の生成または消滅は確認できる。

【0109】この様にして得られる結着樹脂は、カルボキシル基、無水物基、ジカルボン酸基が結着樹脂中に均一に分散されているので、トナーに良好な帯電性を与えることができる。

【0110】本発明に好ましく用いられるポリエステル樹脂の組成は以下の通りである。

【0111】ポリエステル樹脂は、全成分中45~55mol%がアルコール成分であり、55~45mol%が酸成分であることが好ましい。

【0112】アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、また式

(I)で表されるビスフェノール誘導体；

【0113】

【外3】

その無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸又はその無水物、またはさらに炭素数6~18のアルキル基又はアルケニル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽

和ジカルボン酸又はその無水物が挙げられる。3価以上のカルボン酸としてはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物が挙げられる。

【0117】本発明の実施上特に好ましいポリエステル樹脂のアルコール成分としては前記式(I)で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、こはく酸、n-ドデセニルコハク酸、又はその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸の如きジカルボン酸；トリメリット酸又はその無水物のトリカルボン酸が挙げられる。

【0118】これは、これらの酸、アルコールで得られたポリエステル樹脂が熱ローラー定着用トナーとして定着性が良好で、耐オフセット性にすぐれているからである。

【0119】その酸価は好ましくは90以下より好ましくは50以下であり、OH価は好ましくは50以下より好ましくは30以下であることが良い。これは、分子鎖の末端基数が増えると、トナーの帯電特性に於て環境依存性が大きくなる為である。

【0120】ポリエステル樹脂のガラス転移温度は好ましくは50~75℃より好ましくは55~65℃であり、数平均分子量(Mn)が好ましくは1,500,~50,000より好ましくは2,000~20,000であり、重量平均分子量(Mw)は好ましくは6,000~100,000より好ましくは10,000~90,000であることが良い。

【0121】本発明の静電荷像現像用トナーは、その帯電性をさらに安定化させる為に必要に応じて荷電制御剤を用いることができる。荷電制御剤は、結着樹脂100重量部当り0.1~10重量部、好ましくは0.1~5重量部使用するのが好ましい。

【0122】荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

【0123】トナーを負荷電性に制御するものとして、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効である。モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、金属錯体、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体が挙げられる。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビルフェノールのフェノール誘導体が挙げられる。

【0124】トナーを正荷電性に制御するものとして下記のものがある。

【0125】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変成物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシー-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料

及びこれらのレーキ顔料、(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングルテンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリル酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドの如きジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート；グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。

【0126】本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如きの酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe, Co, Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl, Co, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W, Vのような金属との合金、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0127】磁性材料としては、四三酸化鉄( $Fe_3O_4$ )、三二酸化鉄( $\gamma-Fe_2O_3$ )、酸化鉄亜鉛( $ZnFe_2O_4$ )、酸化鉄イットリウム( $Y_3Fe_5O_{12}$ )、酸化鉄カドミウム( $CdFe_2O_4$ )、酸化鉄ガドリニウム( $Gd_3Fe_5O_{12}$ )、酸化鉄銅( $CuFe_2O_4$ )、酸化鉄鉛( $PbFe_{12}O_{19}$ )、酸化鉄ニッケル( $NiFe_2O_4$ )、酸化鉄ネオジム( $NdFe_2O_3$ )、酸化鉄バリウム( $BaFe_{12}O_{19}$ )、酸化鉄マグネシウム( $MgFe_2O_4$ )、酸化鉄マンガン( $MnFe_2O_4$ )、酸化鉄ランタン( $LaFeO_3$ )、鉄粉(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル粉(Ni)等が知られている。本発明によれば、上述した磁性材料を単独で或いは2種以上の組合せで選択使用する。本発明の目的に特に好適な磁性材料は四三酸化鉄又は $\gamma$ -三二酸化鉄の微粉末である。

【0128】これらの磁性体は平均粒径が0.05~2 $\mu m$ で、795.8kA/m印加での磁気特性が抗磁力1.6~12.0kA/m飽和磁化、50~200Am<sup>2</sup>/kg(好ましくは50~100Am<sup>2</sup>/kg)、残留磁化2~20Am<sup>2</sup>/kgのものが好ましい。

【0129】結着樹脂100重量部に対して、磁性体10~200重量部、好ましくは20~150重量部使用するのが良い。

【0130】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料または染料が挙げられる。

【0131】例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルーが挙げられる。結着樹脂100重量部に対し0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部の顔料

を使用することが好ましい。同様に着色剤として染料が用いられる。例えばアントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料があり、結着樹脂100重量部に対し0.1~20重量部、好ましくは0.3~10重量部の染料を使用することが好ましい。

【0132】本発明において、必要に応じて一種又は二種以上の離型剤を、トナー粒子中に含有させてもかまわない。

【0133】離型剤としては次のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス、また、酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、または、それらのブロック共重合体；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス、及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き長鎖アルキルアルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリル酸アミドの如き脂肪酸アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリル酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N、N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N、N'-ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド；m-器試験ビスステアリン酸アミド、N、N'-ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）、ま

#### （1）X線回折の測定

使用装置：X線回折装置 CN23013（理学電機（株））

：粉末試料成型機PX-700〔サーモニックス（株）製〕

上記成型装置を使用して、測定検体を圧縮プレスする。成型した試料をX線回折装置にセットし、以下の条件で測定する。得られたX線回折パターンのピーク強度と2※

Target, Filter	Cu, Ni
Voltage, Current	32.5 kV, 15 mA
Counter	Sc
Time Constant	1 sec
Divergence Slit	1°
Receiving Slit	0.15 mm
Scatter Slit	1°

\*た、脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物、また、植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

【0134】離型剤の量は、結着樹脂100重量部あたり0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部が好ましい。

【0135】これらの離型剤は、通常、樹脂を溶剤に溶解し、樹脂溶液温度を上げ、攪拌しながら添加混合する方法や、混練時に混合する方法で結着樹脂に含有させられる。

【0136】更に必要に応じて適量の無機微粉体（A）及び（B）以外の添加剤を添加しても良い。特にトナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものであり帯電性を損わないものであれば、好ましく用いることが可能である。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末、ポリアミド樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子、シリコーンゴム粒子、ウレタン粒子、メラミン-ホルムアルデヒド粒子、アクリル樹脂粒子の如き樹脂粒子；ゴム、ワックスの粒子；金属、金属酸化物、塩、カーボンブラックの如き無機粒子と樹脂とからなる複合粒子；フッ化カーボンの如きフッ素化合物粒子；ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩粒子；脂肪酸、脂肪酸エステルの如き脂肪酸誘導体粒子；硫化モリブデン粒子、アミノ酸およびアミノ酸誘導体粒子が挙げられる。

【0137】本発明においてトナー粒子は重量平均径が好ましくは5.5~12  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは5.5~9  $\mu\text{m}$ が良く、トナーは重量平均径が5.5~12  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは5.5~9  $\mu\text{m}$ が良い。

【0138】次に、以下の実施例中で測定した各種物性データの測定方法に関して以下に説明する。

【0139】

【0140】

※ $\theta$ 角度より構造を決定する。



【0141】

## (2) トナー中の複合金属酸化物の定量方法

使用装置：蛍光X線分析装置 3080 (理学電機 (株))

：試料プレス成型機

MAEKAWA Testing Machine

(MFG Co. LTO製)

## 【0142】①検量線の作成

磁性トナー (X) に対し、定量目的の複合酸化物をコーヒーマルを用いて以下の比率 (重量%) で各々混合し、検量線用サンプルを作成する。

【0143】0%, 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 5.0%, 10.0%

【0144】試料プレス成型機を用いて上記サンプル7点をプレス成形する。2θテーブルより複合酸化物中 [M] のKαピーク角度 (a) を決定する。蛍光X線分析装置中へ検量線サンプルを入れ、試料室を減圧し真空にする。

【0145】以下の条件にて各々のサンプルのX線強度を求め検量線を作成する。

## 【0146】測定条件

測定電位、電圧 50kV-50mA

2θ角度 a

結晶板 LiF

測定時間 60秒

## 【0147】②トナー中の複合金属酸化物の定量

①と同様の方法でサンプル成形した後、同じ測定条件にてX線強度をもとめ、検量線より添加量を算出する。

## 【0148】(3) 粒度分布の測定

粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターのマルチサイザーを用いて行った。

【0149】測定装置としてはコールターカウンターのマルチサイザーII型 (コールター社製) を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機製) 及びCX-1パーソナルコンピューター (キャノン製) を接続し、電解液は特級または1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整する。測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤 (好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩) を0.1~5ml加え、さらに測定試料を2~20mgを加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターのマルチサイザーII型により、アパーチャーとして、トナー粒径を測定するときは、100μmアパーチャーを用い、無機微粉体Bの粒径を測定するときは13μmアパーチャーを用いて測定する。トナー及び無機微粉末の体積、個数を測定して、体積分布と、個数分布とを算出する。それから体積分布から求めた重量基準の重量平均径を求める。

## 【0150】(4) 無機微粉体の比表面積測定方法

比表面積は流動式比表面積自動測定装置マイクロメリテックスフローソーブII 2300型 (島津製作所社製) にて測定され、試料0.2gを窒素30体積%、ヘリウム70体積%の混合気流を用い、70℃で30分脱ガス処理後測定を行う。

## 【0151】(5) 無機微粉体の疎水率の測定

250cm<sup>3</sup>の密栓可能なポリ瓶に、試料1.0gを秤りとり、イオン交換水100cm<sup>3</sup>をポリ瓶に秤り入れ、密栓する。1.5s<sup>-1</sup>の回転速度で10分間振とうする。振とう後、ポリ瓶下部の試料液をセルに採取し、1分間放置した後、分光光度計 (1) best-50、日本分光株式会社製) を用い、波長500nmにおける透過率を読みとり、その透過率 (%) をもって測定値とする。

## 【0152】(6) 無機微粉体の帯電量の測定 (図6)

測定サンプル (実施例中で内容を詳述) を秤量後、底に500メッシュ (磁性粒子の透過しない大きさに適宜変更可能) の導電性スクリーン53のある金属製の測定容器52に測定サンプルを入れ金属製のフタ54をする。このときの測定容器52全体の重量を秤ちW<sub>1</sub> (g) とする。次に、吸引機51 (測定容器52と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口57から吸引し風量調節弁56を調整して真空計55の圧力を250mmHgとする。この状態で充分 (約2分間) 吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計59の電位をV (ボルト) とする。ここで58はコンデンサーであり容量をC (μF) とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤りW<sub>2</sub> (g) とする。この摩擦帯電量T (mC/kg) は下式の如く計算される。

## 【0153】

$$T (\text{mC/kg}) = (C \times V) / (W_1 - W_2)$$

## 【0154】(7) トナーからの無機微粉体の検出

トナー5gにメタノール500cm<sup>3</sup>を加え超音波分散を施す (約1~3分)。磁性現像剤の時は超音波分散後、磁石の上で分散剤を30分間静置する。この上ずみ液を0.5μm開口径のメンブランフィルター (住友電工社製) でフィルトレートする。この濾液にさらに2回の超音波分散フィルトレートを加える。この際のフィルター上の物質を乾燥固化したもの (b) から無機微粉体 (B) を検出する。さらに、この濾液を0.2μmのメンブランフィルターで吸引濾過し、フィルター上の物質を100cm<sup>3</sup>のトルエン中で超音波分散させる。この

トルエン溶液を攪拌しつつ、乾燥固化する。この物質 (a) から無機微粉体 (A) を検出する。検出方法としては、前述の方法 (2) ~ (6) が用いられる。さらに、無機微粉体 (A) の定性分析法としては、赤外吸収分光法 (IR) 等が用いられる。

【0155】無機微粉体 (A) 中のシリコンオイル検出方法としては、上述の操作を行った物質 (a) を、例えば下記のガスクロマトグラフィー質量分析装置 (PGC/MS) を用いて検出できる。

【0156】使用機器 : 下記3種が連動できるよう構成\*10

測定条件 :

パイロホイル	590℃
分解時間	4秒
オープン温度	150℃
トランスファーライン温度	180℃
キャリア・ガス	ヘリウム
流量	50ml/分
カラム	DB-1 (J&W製)
カラム温度	50℃→150℃ 昇温速度2℃/分
注入部温度	180℃
スプリット比	50/1
線速度	30cm/秒

【0158】手順 :

- 1) 4重極部 (Q-pole) におけるチューニングとキャリブレーションとを行う。
- 2) 試料0.1~1mgをパイロホイルに包み込む。
- 3) 熱分解装置に2)で作製したパイロホイルをセットし、試料導入部のパージを行い約10分待つ。
- 4) 測定を開始する。
- 5) 測定終了後、得られたクロマトグラムの各ピークの質量スペクトルを標準スペクトルと比較し、同定する。

【0159】(8) ビニル系樹脂における酸価の測定  
結着樹脂中の官能基の定性及び定量は赤外吸収スペクトル、JIS K-0070の酸価測定、加水分解酸価測定 (全酸価測定) を応用する方法が一例として挙げられる。

【0160】例えば赤外吸収においては $1780\text{ cm}^{-1}$ 付近の無水物のカルボニルに由来する吸収ピークが現われるので酸無水物の存在は確認される。

【0161】赤外吸収スペクトルのピークとは、分解能 $4\text{ cm}^{-1}$ のFT-IRで16回積算した後に、明瞭にピークとして確認されるものをいう。FT-IRの機種としては、例えばFT-IR1600 (パーキンエルマー社製) が挙げられる。

【0162】JIS K-0070の酸価測定 (以下JIS酸価と記す) では酸無水物は理論価 (酸無水物はジカルボン酸としての酸価をもつものとする) の約50%が測定される。

【0163】一方全酸価 (A) の測定では、実質的に理論価通りの値が測定される。従って、全酸価 (A) とJ

\*成されたシステム

Curie Point Pyrolyser JHP 223 (JAPANANALYTICAL INDUSTRY製)

Gas Chromatography 5890A (HEWLETT PACKARD製)

Mass Spectrometry TRI01 (VG INSTRUMENT製)

【0157】

JIS酸価との差は、理論値の約50%で酸無水物は二塩基酸として測定されるので、1g当りの酸無水物に由来する全酸価 (B) は求められる。

【0164】

全酸価 (B) = [全酸価 (A) - JIS酸価] × 2

【0165】さらに、例えば酸成分としてマレイン酸モノエステルを使用し、溶液重合法及び懸濁重合法を用いて結着樹脂として使用するビニル系共重合体組成物を調整する場合、溶液重合法で生成されたビニル系共重合体のJIS酸価の全酸価 (A) を測定することにより全酸価 (B) が測定され、その全酸価 (B) と、溶液重合法で使用したビニル系モノマーの組成割合から重合工程及び溶媒除去工程で生成した酸無水物の存在量 (例えば、モル%) が算出される。さらに、溶液重合法で調製されたビニル系共重合体をスチレン及びブチルアクリレート の如きモノマーに溶解してモノマー組成物を調製し、調製したモノマー組成物を懸濁重合する。その際、酸無水物基の一部が開環する。懸濁重合法で得られたビニル系共重合体組成物のJIS酸価、全酸価 (A)、モノマー組成割合及び溶液重合法で調製されたビニル系共重合体組成物中のジカルボン酸基、酸無水物基及びジカルボン酸モノエステル基の存在量を算出することができる。

【0166】結着樹脂の全酸価 (A) は以下のようにして求められる。サンプル樹脂2gをジオキサン30mlに溶解させ、これに、ピリジン10ml、ジメチルアミノピリジン20mg及び水3.5mlを加え攪拌しながら4時間加熱還流する。冷却後、1/10NのKOH・

THF溶液でフェノールフタレインを指示薬として中和滴定して得られた酸価の値を全酸価(A)とする。全酸価(A)の測定条件下では酸無水物基は加水分解されてジカルボン酸になるが、アクリル酸エステル基、メタクリル酸エステル基及びジカルボン酸モノエステル基は加水分解されない。

【0167】1/10NのKOH・THF溶液の調製は次のように行う。KOH 1.5gを約3mlの水で溶解し、これにTHF 200mlと水30mlを加え攪拌する。静置後溶液が分離していたら少量のメタノールを、溶液が濁っていたら少量の水を加えて均一な透明溶液にする。1/10NのHCl標準溶液でKOH・THF溶液の測定値を標定する。

【0168】結着樹脂中の全酸価(A)は、2~100mg KOH/gであるが、結着樹脂中の酸成分を含むビニル系共重合体のJIS K-0070による酸価が100未満であることが好ましい。JIS K-0070による酸価が100以上の場合には、カルボキシル基、酸無水物基等の官能基の密度が高く、良好な帯電バランスを得にくくなり、希釈して用いる場合にもその分散性

による問題が生じる傾向がある。

【0169】(9)ポリエステル樹脂の酸価の測定方法  
酸価とは、樹脂1g中に含まれるカルボキシル基を中和するのに必要な力性カリのミリグラム数として定義されている。したがって酸価は末端基の数を示していることになる。測定の方法はつぎのとおりである。

【0170】サンプル2~10gを200~300mlの三角フラスコに秤量し、メタノール：トルエン=30：70の混合溶媒約50ml加えて樹脂を溶解する。溶解性がわるいようであれば少量のアセトンを加えてもよい。0.1%のプロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用い、あらかじめ標定されたN/10力性カリ~アルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算で酸価を求める。

【0171】  
酸価=KOH(ml数)×N×5.61/試料重量  
(ただしNはN/10KOHのファクター)

【0172】(10)ガラス転移温度T<sub>g</sub>  
本発明においては、示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用い測定

【0173】測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

【0174】これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

【0175】この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0176】このときの吸熱ピークが出る前と出た後の

ベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移温度T<sub>g</sub>とする。

【0177】次に本発明の画像形成方法及びプロセスカートリッジについて説明する。

【0178】本発明において画像形成方法を実施するために用いることができる具体的な画像形成装置の一例を図3を用いて説明する。

【0179】1は静電荷像担持体としての回転ドラム型の感光体であり、該感光体1はアルミニウムの如き導電性基層1bと、その外面に形成した光導電性1aとを基本構成層とするものであり、該光導電層1aの表層部は、電荷輸送物質とフッ素系樹脂微粉末を8重量%含有するポリカーボネート樹脂から構成されている。図面上時計方向に例えば周速度200mm/sで回転駆動される。

【0180】2は一次帯電手段である接触帯電部材としての帯電ローラーであり、中心の芯金2bとその外周をカーボンブラックを含むエピクロルヒドリンゴムで形成した導電性弾性層2aとを基本構成としている。

【0181】帯電ローラー2は、感光体1面に線圧40g/cmの押圧力をもって圧接され、感光体1の回転に伴い従動回転する。更に、帯電ローラー2には、クリーニング部材12としてフェルトバットが当接されている。

【0182】3は帯電ローラー2に電圧を印加するための帯電バイアス電源であり、帯電ローラー3に直流-1.4kVのバイアスが印加されることで感光体1の表面が約-700Vの極性・電位に帯電される。

【0183】次いで静電荷像形成手段として画像露光4によって静電荷像が形成され、現像手段5に保有されているトナーにより静電荷像が現像されてトナー画像として順次可視化されていく。6は接触転写部材としての転写ローラーであり、中心芯金6bとその外周をカーボンブラックを含むエチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体で形成した導電性弾性層6aとを基本構成とするものである。

【0184】転写ローラー6は、感光体1面に例えば線圧20g/cmの押圧をもって圧接され、感光体1の周速度と等しい速度で回転する。更に、転写ローラー6にはクリーニング部材13としてフェルトバットが当接されている。

【0185】転写部材8としてはA4サイズの紙を用い、これを感光体1と転写ローラー6との間に搬送すると同時に、転写ローラー6にトナーと逆極性の例えば直流-5kVのバイアスを転写バイアス電源7から印加することによって感光体1上の現像画像が転写材8の表面側に転写される。従って転写時には転写ローラー6は転写材8を介して感光体1に圧接されている。

【0186】次いで転写材8は、トナー画像が転写材8に定着して画像形成物として排出される。



【0187】トナー画像転写後の感光体1面では転写残りトナー等の付着汚染物質を、感光体1にカウンター方向に例えば線圧25g/cmで圧接したポリウレタンゴムを基本材料とする弾性クリーニングブレードを具備したクリーニング装置9で洗浄し、更に除電露光装置10により除電されて、繰り返して作像する。

【0188】本発明の画像形成方法においては、定着手段として接触加熱定着手段により、普通紙またはオーバーヘッドプロジェクター(OHP)用透明シートのごとき転写材へ加熱定着することが好ましい。

【0189】接触加熱定着手段としては、加熱加圧ロール定着装置、または、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、かつフィルムを介して該転写材を該加熱体に密着させる加圧部材とにより、トナーを加熱定着する定着手段が挙げられる。

【0190】該定着手段の一例を図4に示す。

【0191】図4に示す定着装置において加熱体は、従来の熱ロールに比べてその熱容量が小さく、線状の加熱部を有するもので、加熱部の最高温度は100~300℃であることが好ましい。

【0192】加熱体と加圧部材の間に位置するフィルムは、厚さ1~100μmの耐熱性のシートであることが好しく、これら耐熱性シートとしては、耐熱性の高い、ポリエステル、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PFA(テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、ポリイミド、ポリアミドのごときポリマーシート、アルミニウムのごとき金属シート及び、金属シートとポリマーシートから構成されたラミネートシートが用いられる。

【0193】より好ましいフィルムの構成としては、これら耐熱性シートが離型層及び/または低抵抗層を有していることである。

【0194】図4を参照しながら、定着装置の一具体例を説明する。

【0195】21は、装置に固定支持された低熱容量線状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、巾10mm、長手長240mmのアルミナ基板30に抵抗材料29を巾1.0mmに塗工したもので長手方向両端より通電される。通電DC100Vの周期20msecのパルス状波形で検温素子31によりコントロールされた所望の温度、エネルギー放出量に応じたパルスとそのパルス巾を変化させて与える。略パルス巾は0.5msec~5msecとなる。この様にエネルギー及び温度を制御された加熱体21に当接して、図中矢印方向に定着フィルム22は移動する。また、通電は、パルスでなくとも良い。

【0196】この定着フィルムの一例として厚み20μmの耐熱フィルム(例えばポリイミド、ポリエーテルイミド、PESまたはPFAに少なくとも画像当接面側に

PTFE、PFAのごときフッ素樹脂)に導電材を添加した離型層を10μmコートしたエンドレスフィルムである。一般的には総厚は100μm未満より好ましくは40μm未満が良い。フィルム駆動は駆動ローラー23と従動ローラー24による駆動とテンションにより矢印方向にシワなく移動する。

【0197】25は、シリコンゴムのごとき離型性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで、総圧4~20kgでフィルムを介して加熱体を加圧し、フィルムと圧接回転する。転写材26上の未定着トナー27は、入口ガイド28により定着部に導かれ上述の加熱により定着像を得るものである。

【0198】以上は、エンドレスベルトで説明したが、シート送り出し軸、及び巻き取り軸を使用し、定着フィルムは有端のフィルムであっても良い。

【0199】上記のような定着方法では、加熱体が硬い平面となるので、定着ニップ部(A)では加圧ローラーに押された転写材は平面状でその上の現像剤を定着する上にそのニップ部へ突入する直前の部分(B)は、その構造上、定着フィルムと転写材の間隙は狭くなる。従って、定着フィルムと転写材の空気は後方へと追い出される形になる。

【0200】そこに加熱体長手方向の転写材上のラインが突入してくると空気がラインへと向って追い出されてくるが、この時ラインに現像剤が軽く載っていると行き場を失った空気がそのラインをくずし後方へと出ていくようになり、ラインがとぎれトナー粒子が後方へ飛び飛び散り現象を引き起こすようになる。

【0201】特に転写紙が平滑でなかったり、吸湿していると転写電解が弱まりトナーの転写材への引き付けが弱くなり、ライン上にトナー粒子はふんわりと載る様になり、この飛び散り現象を起こし易くなる。更にプロセススピードが速い時にも風圧が大きくなり飛び散り現象は悪化する。

【0202】しかしながら、本発明のトナーは、無機微粉体(A)及び(B)を含有することから、あらゆる環境下においてもスリーブ上のコートムラを発生させない状態でトナーに高帯電性を付与することができ、よって、上記のような定着方法を用いたときに生じる飛び散り現象を防止することができるものとなる。

【0203】少なくともシリコンオイルによって処理された無機微粉体(A)は、耐吸湿性を維持するため、高湿環境下においてもさえも、現像機内のトナーに高帯電性と流動性を付与できる。しかしながら、この種の方法で帯電性をアップさせることは、低湿下でのトナーの過剰帯電を招き、スリーブ上のコートムラを生じさせるおそれがある。そこで、スリーブ上のコートムラを防ぎながら、トナーの帯電をさらに高める方法として、特定の粒径を有する無機微粉体(B)をトナーに含有させることが有効となるわけである。無機微粉体(B)は、粒径

及び帯電的特性により、選択的にかつ適度にスリーブ上をコートするため、トナーの過剰帯電を防ぐ。さらに、トナー粒子はスリーブから帯電付与を受けることばかりでなく、無機微粉体（B）との接触によっても帯電されることとなる。そのため本発明のトナーはスリーブ上のみならず、ドラム上においても高い電荷を有することとなる。したがって、本発明のトナーは転写電界がかけられた時、本発明に用いられるトナー粒子は誘電され易く、転写材に強く引きつけられたり、静電凝集することができるのでライン上にしまった状態で載る様になり、飛び散り現象を防止、軽減することができる。

【0204】本発明のトナーは、摩擦帯電によっても帯電量が高めになっており、静電高像担持体上のトナーの帯電量も高く、転写電界により転写材上に強く転写され、この点も飛び散りには好ましく働く。

【0205】以上の如く、本発明の画像形成方法について説明したが、一次帯電手段である接触帯電部材として帯電ローラーに代えて帯電ブレード、帯電ブラシの如き接触帯電部材でも良く、さらに非接触のコロナ帯電器を用いることもできる。

【0206】しかしながら、帯電によるオゾンの発生が少ない点で接触帯電部材の方が好ましい。

【0207】転写手段としては、転写ローラーの如き接触転写手段に代えて、非接触のコロナ接触手段を用いることができる。

【0208】しかしながら、転写によるオゾンの発生が少ない点で接触転写手段の方が好ましい。

【0209】図5に、本発明のプロセスカートリッジの一具体例を示す。

【0210】以下のプロセスカートリッジの説明では、図3を用いて説明した画像形成装置での構成部材と同様の機能を有するものは同じ符号を用いる。

【0211】本発明のプロセスカートリッジは、現像手段と静電荷像担持体とを少なくとも一体的にカートリッジ化したものであり、プロセスカートリッジは、画像形成装置本体（例えば、複写機、レーザビームプリンター、ファクシミリ装置）に着脱可能なように形成される。

【0212】本実施形態では、現像手段109、ドラム状の静電潜像担持体（感光体）101、クリーニングブレード118aを有するクリーニング手段118、一次帯電手段（帯電ローラー）119を一体としたプロセスカートリッジ150が例示される。

【0213】本実施形態では、現像手段109は弾性規制ブレード111と現像容器103内に磁性トナーを有する一成分系現像剤104を有し、該現像剤104を用い、現像時には、バイアス印加手段からの現像バイアス電圧により感光体101と現像スリーブ105との間に所定の電界が形成され、現像工程が実施される。この現像工程を好適に実施するためには、感光体101と現像

スリーブ105との間の距離は非常に大切である。

【0214】上記の実施形態では、現像手段、静電荷像担持体、クリーニング手段及び一次帯電手段の4つの構成要素を一体的にカートリッジ化したものについて説明したが、本発明においては、現像手段と静電荷像担持体との少なくとも2つの構成要素を一体的にカートリッジ化するものであることから、現像手段、静電荷像担持体及びクリーニング手段の3つの構成要素、現像手段、静電荷像担持体及び一次帯電手段の3つの構成要素或いは、その他の構成要素を加えて一体的にカートリッジ化することも可能である。

【0215】以下製造例及び実施例によって本発明を具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

【0216】

【実施例】

無機微粉体（A）の製造例

シリコンオイル処理した無機微粉体（A）としては下記の如き方法で作製した。

【0217】密閉型高速攪はんミキサーに被処理粒子（シリカ）20gを入れ、窒素置換した。穏やかに攪はんしながら処理剤（ジメチルシリコン）を、必要に応じて適量のn-ヘキサンで希釈して噴霧し、更に被処理粒子180gを添加すると同時に残りの処方量の処理剤を噴霧し、添加終了後室温で10分間攪はんした後、高速攪はんしながら加熱し300℃に昇温させて1時間攪はんした。攪はんしながら室温に戻し、ミキサーから粉体を取り出し、ハンマーミルにて解析処理をし、無機微粉体（A-a）を得た。

【0218】同様の方法で表1に示す無機微粉体（A-b）～（A-m）を作製した。ここで、無機微粉体（A-b）はシリコンオイル処理する以前にヘキサメチルジシラザン25重量部を噴霧し、200℃の処理温度で2時間処理したものである。

【0219】無機微粉体（A-m）は、次の如き方法で作製した。

【0220】揮発性チタン化合物（チタンテトライソプロポキサイド）を蒸発器中で200℃で窒素雰囲気下で気化させた。水を蒸発中で窒素雰囲気下で気化させ、500℃に加熱した加熱器に導入した。気化させたチタン化合物と加熱水蒸気を250℃に加熱した反応器に導入し加水分解すると酸化チタン粒子が得られた。ここで、処方量の処理剤を200℃に加熱した蒸発器中窒素雰囲気下で気化させるかあるいは200℃で窒素雰囲気下で霧化させ反応器中に導入した。反応器中への導入は酸化チタン生成後に処理剤と混合するように導入した。以上の操作を窒素気流下で行い、処理粒子はフィルターにて回収した。

【0221】

【表1】

表 1

無機微粉体A	被処理粒子	処 理 剤 1			処 理 剤 2		比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	疎水率 (%)	帯電量 Q1 ( $\text{mC}/\text{kg}$ )
		シリコンオイル種	粘 度 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	添加量 (重量部)	シランカップリ ング剤種	添加量 (重量部)			
A-a	シリカ (乾式製法)	ジメチルシリコーン	60	10	—	—	150	98	-195
A-b	シリカ (乾式製法)	ジメチルシリコーン	60	10	ヘキサメチルジシラザン	26	124	99.5	-200
A-c	シリカ (乾式製法)	ジメチルシリコーン	60	10	—	—	70	97.6	-198
A-d	シリカ (乾式製法)	ジメチルシリコーン	50	12	—	—	90	97.3	-204
A-e	シリカ (乾式製法)	ジメチルシリコーン	50	14	—	—	350	97.2	-208
A-f	シリカ (乾式製法)	ジメチルシリコーン	50	16	—	—	390	97.1	-204
A-g	シリカ (乾式製法)	ジメチルシリコーン	50	3	—	—	190	97	-195
A-h	シリカ (乾式製法)	ジメチルシリコーン	50	5	—	—	170	97	-186
A-i	シリカ (乾式製法)	ジメチルシリコーン	50	35	—	—	115	97.2	-178
A-j	シリカ (乾式製法)	ジメチルシリコーン	50	50	—	—	95	97.2	-173
A-k	シリカ (乾式製法)	ジメチルシリコーン	90	8	—	—	160	96	-159
A-l	シリカ (湿式製法)	ジメチルシリコーン	60	19	—	—	113	97.1	-140
A-m	チタニア	ジメチルシリコーン	60	10	—	—	135	97	-157
A-n	シリカ (湿式製法)	—	—	—	—	—	192	71	-96

## 【0222】無機微粉体Bの製造例

Siを構成元素とする複合金属酸化物を含んだ無機微粉体(B)の製造方法として、炭酸ストロンチウム1400gと酸化珪素500gをボールミルにて、8時間湿式混合した後、ろ過乾燥し、この混合物を $5\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で成形して $1300^\circ\text{C}$ で8時間仮焼し、複合酸化物を得た。これを、機械粉碎して、重量平均径 $2.1\mu\text{m}$ 、個数平均径 $1.0\mu\text{m}$ の無機微粉体(B-a)を得た。更に、この得られた無機微粉体(B-a)に対してX線回折を実施し、図1のピークパターンにより、製造した複合酸化物が $\text{SrSiO}_3$  ( $a=1$ ,  $b=1$ ,  $c=*$

\*3) 及び $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$  ( $a=2$ ,  $b=1$ ,  $c=4$ )を有することを確認した。

【0223】無機微粉体(B-h)の作製時に炭酸ストロンチウム1950gと酸化チタン1050gを混合焼成すること及び、無機微粉体(B-i)製作時に炭酸マグネシウム2520gと酸化珪素1800gを混合焼成すること以外は上記と同様の方法で表2に示す無機微粉体(B-a)～(B-i)を作製した。

## 【0224】

## 【表2】

表 2

無機微粉体B	複合金属酸化物	重量平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	帯電量  Q2  ( $\text{mC}/\text{kg}$ )
B-a	ケイ酸ストロンチウム	2.1	8.9
B-b	ケイ酸ストロンチウム	0.2	2.4
B-c	ケイ酸ストロンチウム	0.4	3.8
B-d	ケイ酸ストロンチウム	0.9	4.4
B-e	ケイ酸ストロンチウム	2.8	8.6
B-f	ケイ酸ストロンチウム	4.1	6.3
B-g	ケイ酸ストロンチウム	5.6	3.6
B-h	チタン酸ストロンチウム	2.4	3.5
B-i	ケイ酸マグネシウム	2.7	3.1



## 【0225】実施例1

・結着樹脂（ポリエステル樹脂） 100重量部  
 (Tg 60℃, 酸価23mg KOH/g, 水酸基価31mg KOH/g, 分子量: メインピーク分子量 (Mp) 7200, Mn 3200, Mw 57000)

・磁性酸化鉄 90重量部  
 (平均粒径0.16μm, 795.8kA/m磁場での特性Hc=9.2kA/m,  $\sigma_s = 83 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ ,  $\sigma_r = 11.5 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ )

・モノアゾ金属錯体（負荷電性制御剤） 1重量部  
 ・ポリプロピレンワックス 3重量部

【0226】上記材料をヘンシェルミキサーで混合した後、130℃で二軸混練押出機によって熔融混練を行い、混練物を冷却後、カッターミルで粗粉碎、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎し、更に風力分級機を用いて分級することで、重量平均径6.4μmの負摩擦帯電性磁性トナー粒子(X)を得た。

【0227】この磁性トナー粒子(X) 100重量部に対して、無機微粉体(A-a) 1.0重量部、無機微粉体(B-a) 3.0重量部をヘンシェルミキサーにて外添混合して重平均径6.4μmの負摩擦帯電性磁性トナー(X-1)を調製した。得られたトナーは、図2中の一点破線に準じたV-D特性を示した。

## 【0228】評価-1

実施例1で製造した磁性トナー粒子(X)の製造過程にある、熔融混練後カッターミルで粗粉碎した段階のトナー1kgを60メッシュ（開口径250μm）パス、100メッシュ（開口径150μm）オンにふるい分け、トリボ測定用キャリア(C)を作製した。

【0229】無機微粉体Bの製造例にて作製した無機微粉体(B-a)~(B-i)を50mlポリビンに各々0.50g秤量した後、常温常湿室（温度23.5℃湿度60%RH）で一昼夜（12時間以上）開封系にて放置した。キャリア(C)を各々ポリビンへ9.50g加えた後、密封し、YS-LD〔(株)ヤヨイ社製振とう機〕にて目盛150で1分間約220回の混合を行った。

【0230】上記の操作にて作製した測定用サンプルをトナー帯電量測定と同様の方法で帯電量測定する（トナーに対する帯電付与能としては、プラス側に大きい程良い）。結果を表2に示す。

【0231】無機微粉体(A-a)~(A-n)の帯電量測定は、50mlのポリビンに各々0.20g秤量した後、上記と同様の放置条件で放置した。

【0232】キャリアとして、鉄粉（日本鉄粉社製EFV200/300）を9.80g加えた後、密閉し上記と同様の混合及び帯電量測定を行った。

【0233】この磁性トナーを用いて、接触帯電手段及び接触転写手段を用いた市販のキヤノン製複写機NP-6030改造機（ドラムヒーターレス、定着手段として

図4に示す加熱定着器、反転現像機、プロセススピード: 35枚/分に変更)を使用して以下の項目の評価を行った。

## 【0234】評価-2

磁性トナー(X-1)を現像器中に200g入れ、常温常湿室（23℃, 60%）に一晩（12時間以上）放置する。1000枚画出し後、画像濃度を測定した。現像器を取り出して、高温高湿室（30℃, 80%）に一晩（12時間）放置した。現像器を常温常湿室へ戻した後、速やかに20枚画出しを行い前日と同様にして画像濃度を測定した。前日ラスト画像濃度と一枚目画像濃度を比較した。評価レベルは1000枚目濃度（前日ラスト）と放置後濃度の差で確認した。値が小さい程良い。

A: 濃度差0.02以下

B: 濃度差0.03~0.05

C: 濃度差0.06~0.10

D: 濃度差0.11~0.15

E: 濃度差0.16~0.20

F: 濃度差0.21以上

## 【0235】評価-3

磁性トナー(X-1)を現像器中に200g入れ、低温低湿室（15℃, 50%）に一晩（12時間以上）放置した。外部駆動装置を用いて、現像スリーブ用ギアを回転させた。目視にて現像スリーブ表面の磁性トナーの塗布状態を回転開始から10分間観察した。評価レベルを以下に示す。

A: 現像スリーブの表面状態は極めて均一である。

B: 現像スリーブの表面状態は均一であるが、極一部にさざ波模様が見える。

C: 現像スリーブの表面の一部分にさざ波模様が見える。

D: 現像スリーブの表面全体にさざ波模様が見える。

E: 現像スリーブの表面のさざ波が成長して、一部凹凸がはっきりわかる。

F: 現像スリーブの表面の凹凸が全面に広がりはっきりわかる。

## 【0236】評価-4

磁性トナー(X-1)を現像器中に200gを入れ、低温低湿室（15℃, 50%）に一晩（12時間以上）放置した。濃度評価用チャートを使用して2000枚までの画出しを行った。画出し中に、初期、500枚目、1000枚目及び2000枚目におけるベタ白画像におけるカブリを測定した。評価レベルを以下に示す。

【0237】カブリ測定用反射測定機REFLECTMETER（東京電色（株））にて、上記の白画像及び未使用紙の反射率を測定し、両者の差をカブリとする。

## 【0238】

〔未使用紙反射率〕=〔ベタ白反射率〕=カブリ(%)

A: カブリ0.1%未満

B: カブリ0.1~0.5%

- C：カブリ0.5より大きく～1.0％  
 D：カブリ1.0より大きく～1.5％  
 E：カブリ1.5より大きく～2.0％  
 F：カブリ2.0％より大きい

【0239】評価－5

磁性トナー（X－1）を現像器中に400g入れ、高温高湿室（30℃，80％）に一晚（12時間以上）放置した。キヤノン製デジタル複写機GP30FA改造機（ドラムヒーターレス、定着手段として図4に示す加熱定着器、一次帯電器としてローラー帯電、転写手段としてローラー転写、プロセススピード：35枚／分に変更）を使用してトナー補給を繰り返しながら25万枚の画出しを行った。

【0240】この耐久中、5万枚おきにフィルミングの発生の有無を確認した。25万枚後、画出しを続けトナー補給の標示が点燈した時点で、トナーの残量検知センサーを切り、改造機を稼動可能にしてOHPシートを通して中抜けの評価及び再度ドラム上へのトナーのフィルミング評価を行った。さらに、トナーの入っている改造機を一晚（12時間以上）放置し、転写紙としてカンガス紙（Kangaspaper）を使用し、転写紙の搬送方向に垂直な方向で幅1mmのラインを多数転写紙上に形成させ、定着飛び散りの評価を行った。評価レベルを以下に示す。

【0241】中抜け評価レベル

- A：全く中抜けがない。  
 B：中抜け部分が数ヵ所存在するが、実用上問題のないレベル。

C：中抜け部分が多数存在し、実用上問題となるレベル。

D：全ての文字及びライン画像上で中抜け発生。

【0242】感光ドラム表面のフィルミング評価のレベル

A：耐久中、全くフィルミングが発生しない。

B：耐久中、1～2点発生するが消失する。

C：耐久終了後、数点のフィルミングが発生するが消失する。

10 D：10点以上のフィルミング発生。

E：全面にフィルミング発生。

【0243】定着飛び散り評価レベル

A：全く定着飛び散りがない。

B：定着飛び散り部分が数ヵ所存在するが、実用上問題のないレベル。

C：定着飛び散り部分が多数存在し、実用上問題となるレベル。

D：全てのライン画像で定着飛び散りが無数に発生。

【0244】実施例2～26及び比較例1～5

20 表3に示す無機微粉体（A）及び（B）を使用して実施例1と同様にして磁性トナー（X－2）乃至（X－26）及び比較磁性トナー（Y－1）乃至（Y－5）を調製した。

【0245】得られた各磁性トナーを実施例1と同様に評価した。結果を表4乃至6に示す。

【0246】

【表3】

表 3

磁性トナー	無機微粉体 (A)		無機微粉体 (B)	
	種 類	添 加 量 (重量部)	種 類	添 加 量 (重量部)
X-1	A-a	1.0	B-a	3.0
X-2	A-b	1.0	B-a	3.0
X-3	A-b	1.0	B-c	3.0
X-4	A-b	1.0	B-d	3.0
X-5	A-b	1.0	B-e	3.0
X-6	A-b	1.0	B-f	3.0
X-7	A-c	1.0	B-a	3.0
X-8	A-d	1.0	B-a	3.0
X-9	A-e	1.0	B-a	3.0
X-10	A-f	1.0	B-a	3.0
X-11	A-g	1.0	B-a	3.0
X-12	A-h	1.0	B-a	3.0
X-13	A-i	1.0	B-a	3.0
X-14	A-j	1.0	B-a	3.0
X-14	A-k	1.0	B-a	3.0
X-16	A-l	1.0	B-a	3.0
X-17	A-b	1.0	B-i	3.0
X-18	A-b	0.08	B-a	3.0
X-19	A-b	0.4	B-a	3.0
X-20	a-b	2.2	B-a	4.2
X-21	A-b	2.8	B-a	4.5
X-22	A-b	1.0	B-a	0.08
X-23	A-b	1.0	B-a	1.0
X-24	A-b	1.0	B-a	9.0
X-25	A-b	1.0	B-a	13
X-26	A-m	1.0	B-a	3.0
Y-1	A-n	1.0	B-a	3.0
Y-2	A-b	0.8	-	-
Y-3	A-b	1.0	B-h	3.0
Y-4	A-b	1.0	B-b	3.0
Y-5	A-b	1.0	B-g	3.0

【0247】

【表4】



表4 高温恒湿環境下放置後画像濃度、低温低湿環境下でのベタ白カブリ

	磁性トナー	評 価 - 2						評 価 - 4				備 考
		初 期	500枚	1000枚	放置後	濃度差	ランク	初 期	500枚	1000枚	2000枚	
実施例1	X-1	1.50	1.49	1.48	1.44	0.04	B	B	B	A	A	
実施例2	X-2	1.51	1.52	1.53	1.51	0.02	A	B	A	A	A	
実施例3	X-3	1.37	1.38	1.39	1.28	0.11	D	B	A	A	A	
実施例4	X-4	1.43	1.44	1.43	1.34	0.09	C	B	A	A	A	
実施例5	X-5	1.43	1.4	1.35	1.24	0.11	D	C	C	B	B	少量のトナー飛散有
実施例6	X-6	1.39	1.37	1.34	1.23	0.11	D	C	C	C	B	少量のトナー飛散有
実施例7	X-7	1.35	1.36	1.35	1.3	0.05	B	B	B	A	A	
実施例8	X-8	1.37	1.39	1.41	1.36	0.05	B	B	B	A	A	
実施例9	X-9	1.56	1.48	1.43	1.37	0.06	C	B	A	A	B	
実施例10	X-10	1.57	1.49	1.42	1.36	0.06	C	B	A	A	B	
実施例11	X-11	1.49	1.45	1.41	1.32	0.09	C	B	A	B	B	
実施例12	X-12	1.51	1.48	1.45	1.37	0.08	C	B	A	B	B	
実施例13	X-13	1.39	1.35	1.29	1.22	0.07	C	D	D	C	C	
実施例14	X-14	1.37	1.33	1.27	1.2	0.07	C	D	D	C	C	
実施例15	X-15	1.47	1.17	1.47	1.4	0.07	C	B	B	A	A	
実施例16	X-16	1.48	1.44	1.43	1.36	0.07	C	B	B	A	A	
実施例17	X-17	1.47	1.46	1.43	1.33	0.1	C	B	B	A	A	
実施例18	X-18	1.24	1.22	1.22	1.1	0.12	D	D	D	D	D	
実施例19	X-19	1.3	1.29	1.31	1.2	0.11	D	D	D	D	D	
実施例20	X-20	1.55	1.52	1.48	1.43	0.05	B	B	A	B	B	
実施例21	X-21	1.57	1.54	1.5	1.44	0.06	B	B	A	B	B	
実施例22	X-22	1.46	1.46	1.44	1.31	0.16	D	B	A	A	A	
実施例23	X-23	1.47	1.47	1.47	1.4	0.07	C	B	A	A	A	
実施例24	X-24	1.48	1.49	1.49	1.48	0.01	A	D	D	D	B	
実施例25	X-25	1.49	1.49	1.49	1.47	0.02	A	D	D	D	D	
実施例26	X-26	1.32	1.32	1.31	1.2	0.11	D	A	A	A	A	
比較例1	Y-1	1.32	1.31	1.31	1.17	0.14	D	A	B	B	B	
比較例2	Y-2	1.4	1.39	1.4	1.19	0.21	F	A	A	A	A	
比較例3	Y-3	1.43	1.43	1.42	1.26	0.16	E	B	A	A	A	
比較例4	Y-4	1.41	1.4	1.39	1.2	0.19	E	B	A	A	A	
比較例5	Y-5	1.33	1.24	1.22	1.1	0.12	D	E	E	D	D	トナー飛散多

【0248】

【表5】

表5 低温低湿環境下での現像器空回転による現像剤担持体上のトナーコート性

	磁性トナー	評 価 - 3				
		30秒後	1分後	3分後	5分後	10分後
実施例1	X-1	A	A	A	A	A
実施例2	X-2	A	A	A	A	A
実施例3	X-3	A	A	A	A	A
実施例4	X-4	A	A	A	A	A
実施例5	X-5	A	A	A	A	A
実施例6	X-6	B	B	B	A	A
実施例7	X-7	A	A	A	A	A
実施例8	X-8	A	A	A	A	A
実施例9	X-9	C	C	B	B	B
実施例10	X-10	C	C	B	B	B
実施例11	X-11	A	A	A	A	A
実施例12	X-12	A	A	A	A	A
実施例13	X-13	D	D	C	C	C
実施例14	X-14	D	D	D	D	D
実施例15	X-15	A	A	A	A	A
実施例16	X-16	A	A	A	A	A
実施例17	X-17	A	A	A	A	A
実施例18	X-18	D	D	B	B	B
実施例18	X-19	B	B	B	B	B
実施例20	X-20	D	D	D	D	D
実施例21	X-21	D	D	D	D	D
実施例22	X-22	D	D	D	D	D
実施例23	X-23	C	C	C	C	C
実施例24	X-24	A	A	A	A	A
実施例25	X-25	A	A	A	A	A
実施例26	X-26	A	A	A	A	A
比較例1	Y-1	A	A	A	A	A
比較例2	Y-2	F	F	F	F	F
比較例3	Y-3	E	E	E	D	D
比較例4	Y-4	A	A	A	A	A
比較例5	Y-5	C	C	A	A	A

【0249】

【表6】

表 6 高温高湿下でのフィルミング、中抜け、定着飛び散り評価

	磁性トナー	評 価 - 5					中抜け	定着飛び散り
		フ ィ ル ミ ン グ						
		50000枚	100000枚	150000枚	200000枚	250000枚		
実施例 1	X-1	A	A	A	A	A	A	A
実施例 2	X-2	A	A	A	A	A	A	A
実施例 3	X-3	A	A	A	B	B	B	C
実施例 4	X-4	A	A	A	A	B	B	B
実施例 5	X-5	A	A	A	A	A	A	A
実施例 6	X-6	A	A	A	A	A	A	A
実施例 7	X-7	A	A	A	A	B	B	B
実施例 8	X-8	A	A	A	A	A	B	B
実施例 9	X-9	A	A	A	A	A	A	A
実施例 10	X-10	A	A	A	A	A	A	A
実施例 11	X-11	A	B	C	C	C	C	B
実施例 12	X-12	A	A	B	B	B	C	B
実施例 13	X-13	A	A	A	A	A	A	B
実施例 14	X-14	A	A	A	A	A	A	B
実施例 15	X-15	A	A	A	A	A	A	B
実施例 16	X-16	A	A	A	A	A	B	B
実施例 17	X-17	A	A	A	A	A	B	B
実施例 18	X-18	A	A	A	A	A	C	C
実施例 19	X-19	A	A	A	A	A	C	B
実施例 20	X-20	A	A	A	B	C	A	A
実施例 21	X-21	A	A	B	C	D	A	A
実施例 22	X-22	A	A	B	C	C	B	C
実施例 23	X-23	A	A	A	A	A	A	A
実施例 24	X-24	A	A	A	A	A	A	A
実施例 25	X-25	A	A	A	A	A	A	A
実施例 26	X-26	A	A	A	A	A	A	A
比較例 1	Y-1	A	B	C	C	D	E	C
比較例 2	Y-2	A	B	C	D	E	A	D
比較例 3	Y-3	A	B	C	C	C	A	C
比較例 4	Y-4	A	A	A	A	A	A	D
比較例 5	Y-5	A	A	A	A	C	A	D

## 【0250】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナー、画像形成方法及びプロセスカートリッジは、各種複写システムに対応でき各種環境下での現像安定性、高転写性、スリーブコート性に優れ、多数枚の耐久時においても高画質を与え得るものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】珪酸ストロンチウムを有する無機微粉体のX線回折パターンを示す図である。

【図2】現像電位とコピー画像濃度との関係を示すグラフ図である。

【図3】本発明の画像形成方法に用いられる画像形成工程の一具体例を示す概略説明図である。

【図4】本発明の画像形成方法に用いられる定着工程の一具体例を示す概略的説明図である。

【図5】本発明のプロセスカートリッジの一具体例を示す概略的説明図である。

【図6】トナー又は無機微粉体の摩擦帯電量を測定するための装置の説明図である。

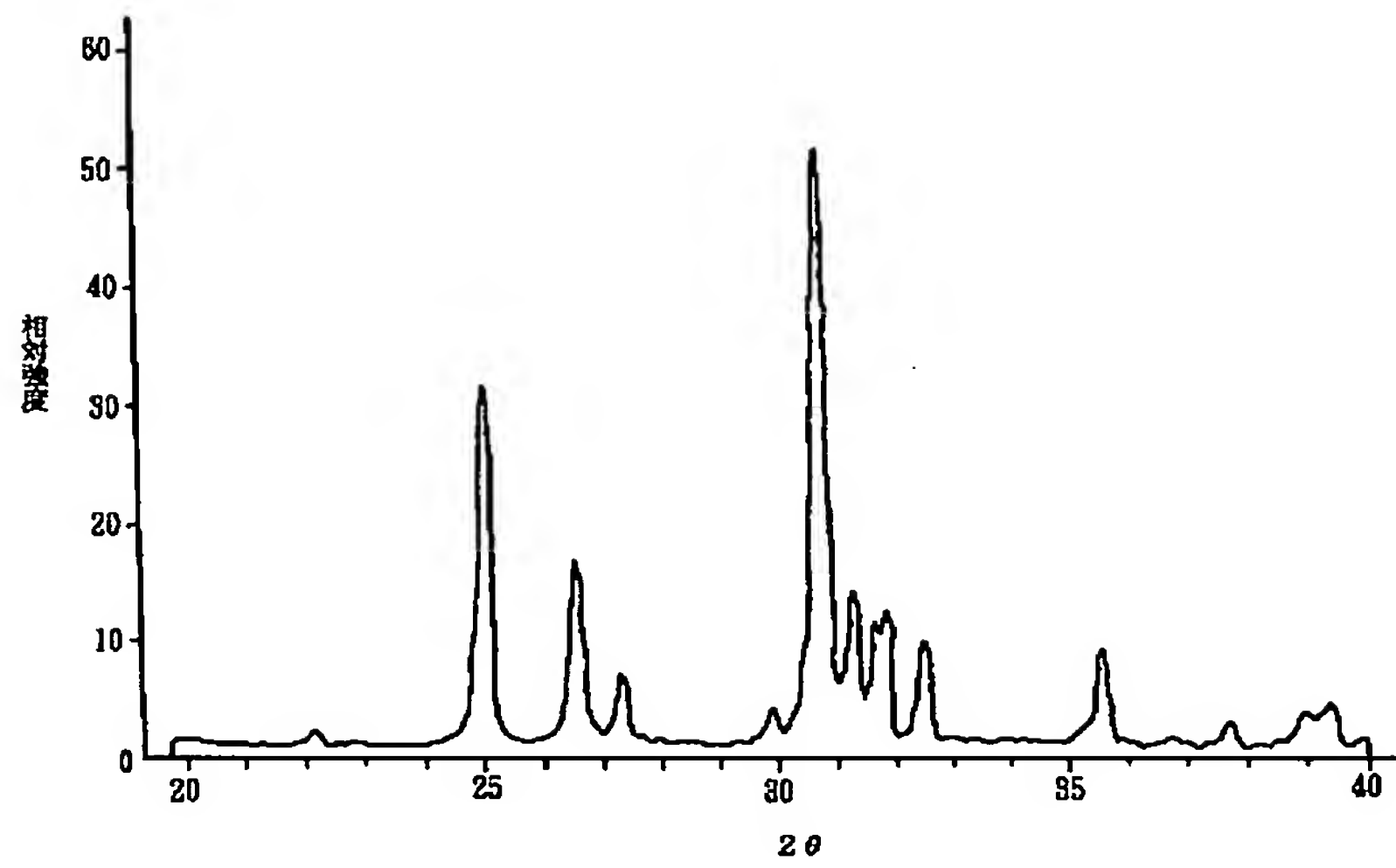
## 【符号の説明】

- 1 静電荷像担持体（感光体）
- 1 a 光導電層
- 1 b 導電性基層
- 2 帯電ローラー
- 2 a 導電性弾性層
- 2 b 芯金

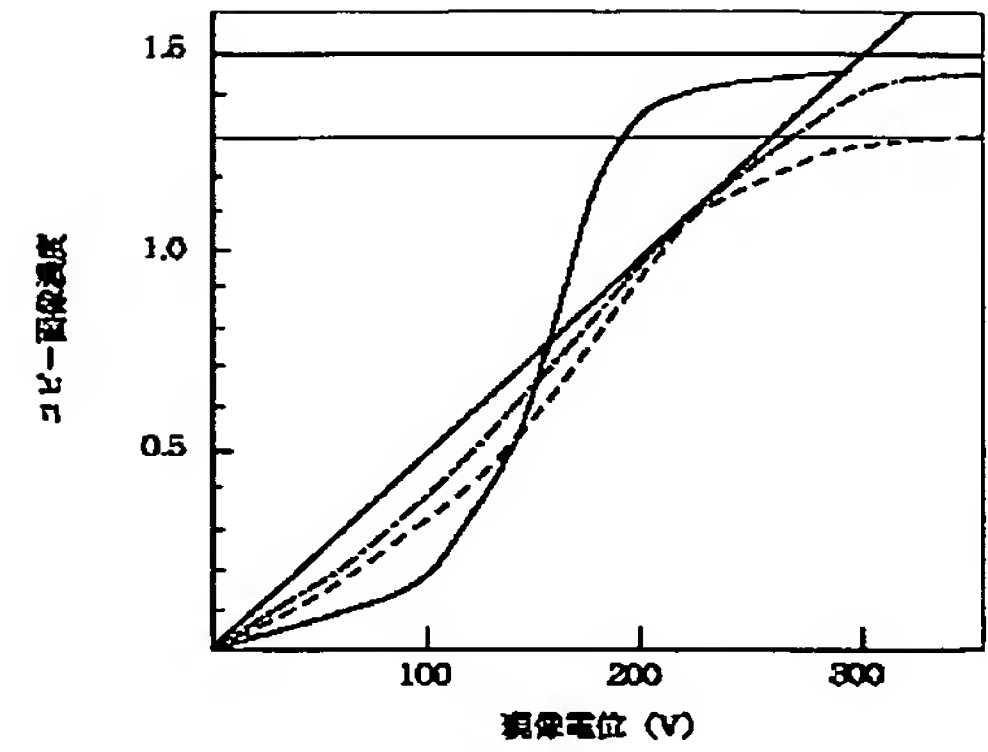
- 3 帯電バイアス電源
- 4 画像露光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写バイアス電源
- 8 転写材
- 9 クリーニング装置
- 10 除電露光装置
- 12, 13 クリーニング部材
- 21 加熱体
- 22 定着フィルム
- 23 駆動ローラー
- 24 従動ローラー
- 25 加圧ローラー
- 26 転写材
- 27 未定着トナー
- 28 入り口ガイド
- 29 抵抗材料
- 30 アルミナ基板
- 31 検電素子
- 101 静電潜像担持体
- 103 現像容器
- 104 トナー
- 105 現像スリーブ
- 109 現像手段
- 150 プロセスカートリッジ



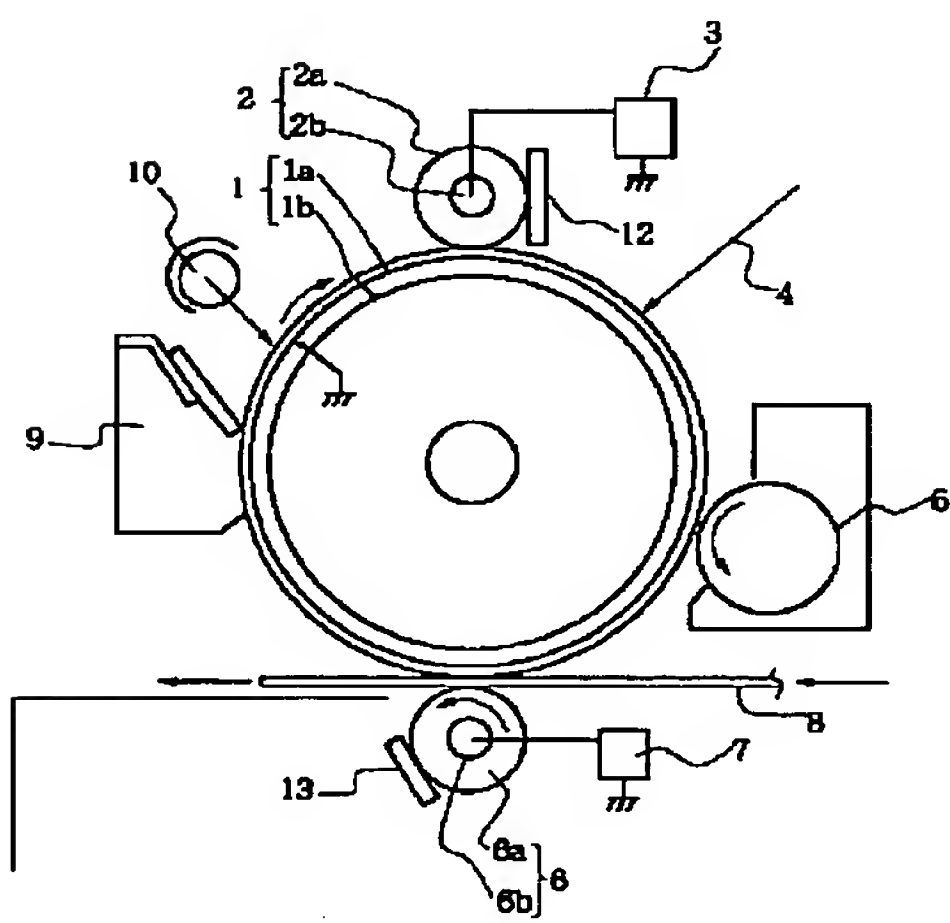
【図1】



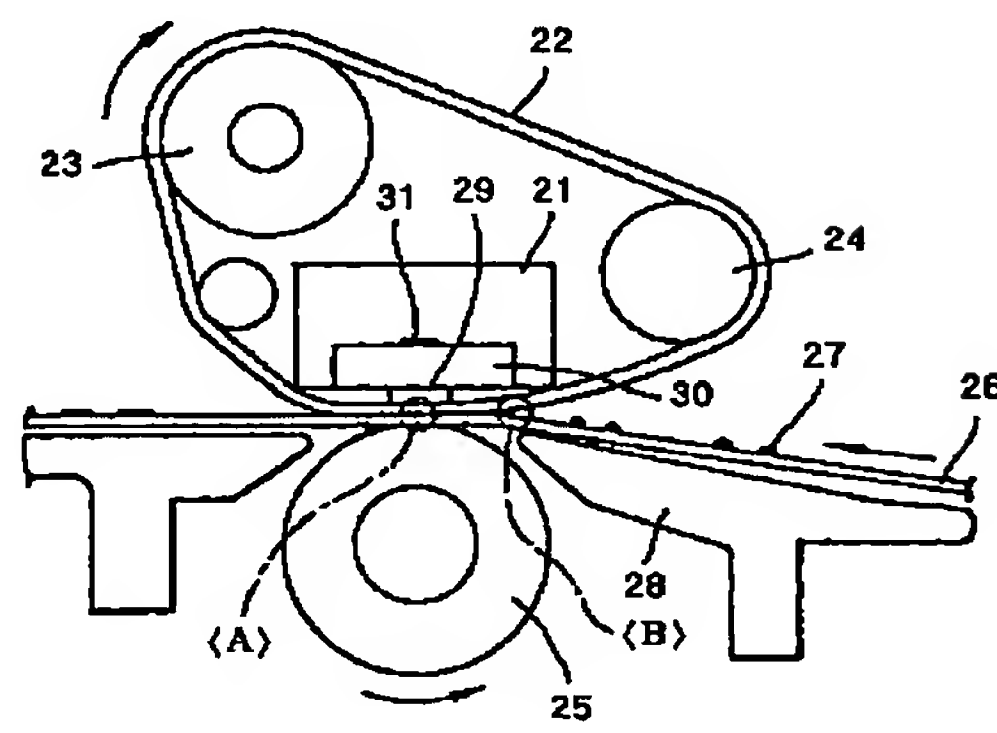
【図2】



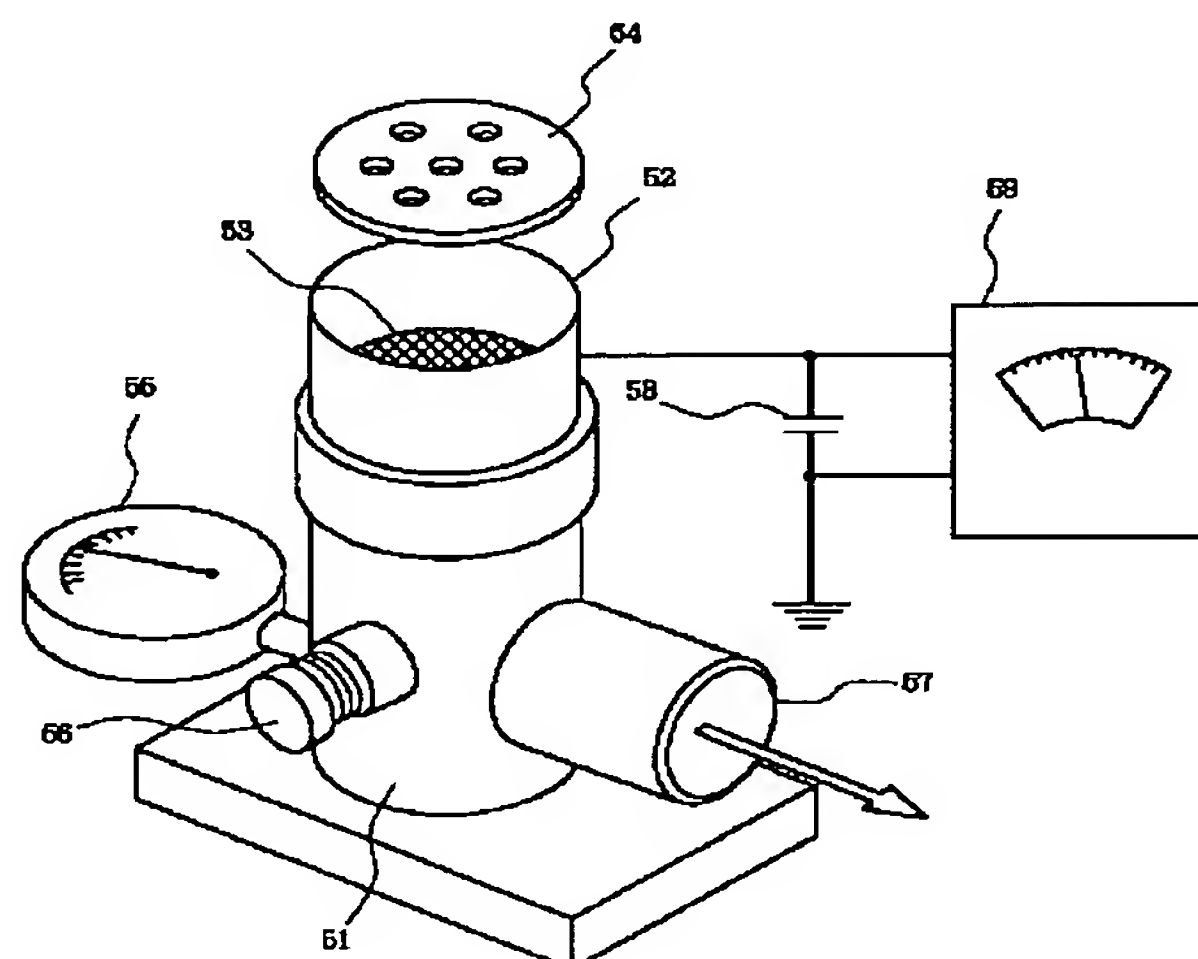
【図3】



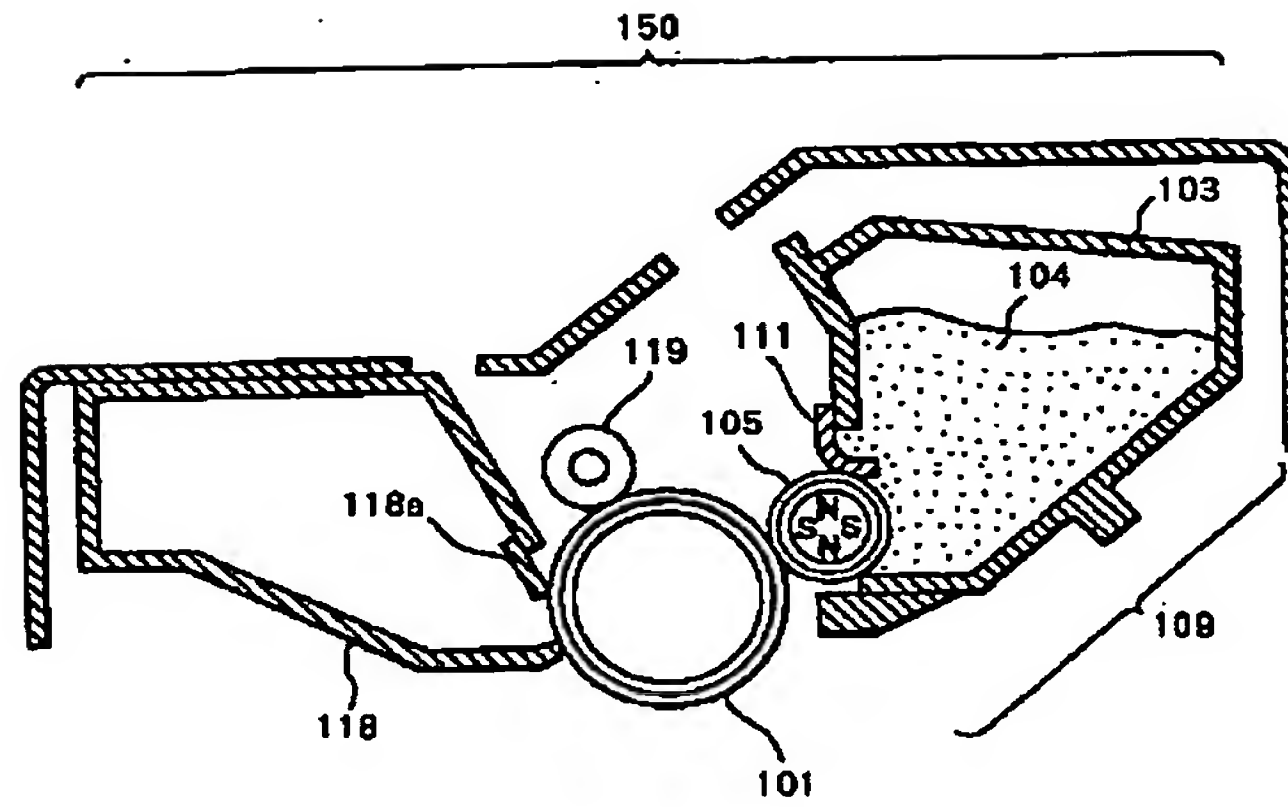
【図4】



【図6】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 G 15/00

技術表示箇所

5 5 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**